

No active tr.

DELPHION

Select CR

51

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

The Delphion Integrated View

Get Now: PDF | File History | Other choices

Tools: Add to Work File: Create new Work File

View: Expand Details | INPADOC | Jump to: Top

Go to: Derwent

Email

Title: **WO9707069A1: SELF-CLEANING GLASS AND METHOD OF MAKING THEREOF**^[French]

Derwent Title: Self-cleaning glass containing a photocatalyst-containing coating - useful for applications such as photo-catalytically self-cleaning windows, windshields and mirrors ^[Derwent Record]

Country: **WO** World Intellectual Property Organization (WIPO)

Kind: **A1** Publ. of the Int. Appl. with Int. search report ¹

Inventor: **PAZ, Yaron**; 620 West 51st Street #105, Austin, TX 78751, Israel
HARUVY, Yair; 7 KKL Street, 76345 Rehovot, Israel

Assignee: **HELLER, Adam**, 5317 Valburn Circle, Austin, TX 78731, United States of America
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: **1997-02-27 / 1996-08-06**

Application Number: **WO1996US0012792**

IPC Code: Advanced: **C03C 17/25; C03C 17/34; C03C 23/00**;
Core: more...
IPC-7: **C03C 17/25; C03C 17/34; C03C 23/00**;

ECLA Code: **C03C17/25; C03C17/34D2; C03C23/00**;

Priority Number: **1995-08-18 US1995000002504P**

Abstract: A self-cleaning glass, usable, for example, as a window or windshield, coated with an optically clear and abrasion resistant film comprising a photocatalyst is formed on common glass by depleting alkali metal oxides from the glass and/or by forming a barrier to the migration of such oxides from the glass into the photocatalyst-containing coating. Upon exposure to light absorbed by the photocatalyst and in the presence of air, the film strips grime and contaminants from the glass surface. ^[French]

Attorney, Agent or Firm: **KETTELBERGER, Denise, M. ;**

INPADOC Legal Status:

Designated Country:





[Show legal status actions](#)

Get Now: [Family Legal Status Report](#)

AL AM AT AU AZ BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE HU IL IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TR TT UA UG US UZ VN, AT CZ DE DK EE FI SK (Utility model),
European patent: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE, **OAPI patent:** BF BJ CF CG CI CM GA GN ML MR NE SN TD TG, **ARIPO patent:** KE LS MW SD SZ UG, **Eurasian patent:** AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM



Family:

| PDF | Publication | Pub. Date | Filed | Title |
|---|---------------------|------------|------------|--|
|  | WO9707069A1 | 1997-02-27 | 1996-08-06 | SELF-CLEANING GLASS AND METHOD OF MAKING THEREOF |
|  | JP11511109T2 | 1999-09-28 | 1996-08-06 | |
|  | EP0844985A1 | 1998-06-03 | 1996-08-06 | SELF-CLEANING GLASS AND METHOD OF MAKING THEREOF |
|  | AU6843296A1 | 1997-03-12 | 1996-08-06 | SELF-CLEANING GLASS AND METHOD OF MAKING THEREOF |
| 4 family members shown above | | | | |

First Claim:
[Show all claims](#)

We claim: 1. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to glass a photocatalyst precursor composition to form a photocatalyst-containing film; and impeding migration of alkali metal ions or alkali metal oxide from the glass into the photocatalyst precursor or film. 2. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to glass a barrier, said barrier preventing or slowing migration of alkali metal ions or alkali metal oxide from the glass; and forming on said barrier a photocatalyst-containing film. 3. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to an etched, acid glass a photocatalyst precursor composition, to form a photocatalyst-containing film. 4. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to glass a film formed of a precursor of TiO₂ and a precursor of an oxide of a 3, 4, or 5-valent element, which oxide is solid at about 300°C; and forming on said film a photocatalyst-containing film. 5. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to an acid glass a first film, the first film formed from a precursor of an oxide of a 3, 4, or 5-valent element, wherein the element is titanium, zirconium, tungsten, tin, silicon, or combination thereof; and forming on said first film a photocatalyst-containing second film. 6. A process for the manufacture of self-cleaning glass, comprising: applying to acid glass a film comprising a reaction product of the acid glass and a precursor of a 3, 4, or 5-valent form of titanium, zirconium, tungsten, tin, silicon, or combination thereof; and forming on said barrier a photocatalyst-containing film.

Description
[Expand description](#)**± SELF-CLEANING GLASS AND METHOD OF MAKING THEREOF**

Field of Invention This invention relates to the photocatalytic oxidative stripping of organic contaminants from the surface of glass and the process of making such photocatalytic glass.

± Background of the Invention

It has been known for some time that photocatalysts, particularly titanium dioxide in the anatase phase, accelerate the air-oxidation of organic compounds upon exposure to light, usually ultraviolet, absorbed by the photocatalyst. See, for example, Photocatalytic Purification of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, eds., Proceedings of the First International Conference on TiO₂, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 1993, Elsevier, Amsterdam. The major sections of the book describe the theory and fundamentals of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis, photocatalyzed water and air treatment, reactor design and photocatalytic oxidation process economics. In all of these applications the photocatalyst is bound to a ceramic substrate to which it adheres. For example, on page 123, R. W.

Mathews describes TiO₂ coated glass mesh and TiO₂ coated glass tube-based photoreactors. Another reactor with a TiO₂ coated glass tube is described by T. Ibusuki et al. on page 376. The photocatalytic films described were all light scattering, as they were made of photocatalysts such as Degussa P25, e.g., with an abundance of titanium dioxide particles approximately 0.1-0.3 microns in diameter. This particle size, even in the thinnest films, produces a milky appearance. Such light scattering films are not efficient or useful in applications such as clear, self-cleaning glass surfaces for windows and mirrors. It is also known that clear and adherent, non-light scattering TiO₂ films can be made. Such known films are applied to optical lenses of optical instruments to provide scratch resistance and are also applied in anti-reflective optical coatings, usually by reactive evaporation or by reactive sputtering of titanium in an oxygen-containing atmosphere. Such coatings can also be made by applying a solution containing a precursor of a photocatalyst, e.g., TiO₂, to a glass surface, forming a precursor film and heating to a high temperature where organic matter in the precursor film is oxidized and TiO₂ is crystallized. However, on substrates consisting of glasses comprising more than about 10% by weight of combined alkali metal oxides, particularly sodium oxide (Na₂O) and potassium oxide (K₂O), these films are poor photocatalysts, i.e., when exposed to sunlight in air they do not oxidize organic contaminants at a rate adequate to maintain a clean glass surface. For example, when coated with a film of stearic acid, they oxidize it under 2.4 mW/cm² 365 nm irradiance at a rate of 4nm per hour or less, i.e., reduce the thickness of the stearic acid film by less than 4nm per hour. Under the same conditions, a good photocatalyst strips a film of stearic acid at a rate of about 20nm per hour or more, i.e., reduces the thickness of the stearic acid film by about 20 nm per hour (or more).

± Summary of the Invention

We have discovered a barrier to the migration of alkali metal oxides from a glass substrate into the photocatalytic coating that is thin, yet effective. This barrier layer slows or blocks the migration of alkali metal oxides into the photocatalyst layer during its formation from a precursor and also after its formation from the precursor.

± Brief Description of the Figures Figure 1 is a graph showing the UV absorption spectra of TiO₂ films on fused silica.

Figure 2 is FTIR spectra of stearic acid coated on clear TiO₂ film on fused silica prior to (dotted line) and after (solid line) exposure to UVA light for 7.5 minutes. Figure 3 is a graph showing the UV absorption spectra of TiO₂ films on etched (dashed line) and on non-etched soda lime glass (solid line).

± Detailed Description of the Preferred Embodiment The

invention is directed toward self-cleaning glass and methods of making the same. Photocatalytic films can form the basis for self-cleaning or photooxidatively cleaning glass, useful, for example, as self-cleaning windows, mirrors, optical components, eyeglass lenses, and automotive windshields. When using photocatalyst films, e.g. TiO₂, in these applications, the following should be optimized: the absence of scattering of visible light; abrasion resistance to an extent that the film is typically not damaged when cleaned or when impacted by dust particles; and an adequate photooxidation rate or efficiency in order to maintain a relatively clean glass surface. The coated self-cleaning glasses of the invention provide an abrasion resistant, photoefficient, optically clear, self-cleaning glass.

Deposition of organic contaminants on glass usually reduces visibility.

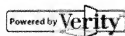
Forward
References:

Go to Result Set: Forward references (15)

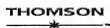
| PDF | Patent | Pub.Date | Inventor | Assignee | Title |
|-----|------------------------------|------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| | US7096692 | 2006-08-29 | Greenberg; Charles B. | PPG Industries Ohio, Inc. | Visible-light-respons photoactive coating, article, and method of making same |
| | US7049002 | 2006-05-23 | Greenberg; Charles B. | PPG Industries Ohio, Inc. | Photocatalytically-ac cleaning article and method of making same |
| | US8646556 | 2005-01-25 | Boire; Philippe | Saint-Gobain Glass France | Substrate with a pho coating |
| | US8840061 | 2005-01-11 | Hurst; Simon James | Libbey-Owens- Ford Co. | Coatings on substrat |
| | DE10246840A1 | 2004-04-29 | Schmidt-Ihn, Eberhard, Dr. | DaimlerChrysler AG | Verfahren zur Herst transparenten Abdeck insbesondere einer Fensterscheibe, mit Funktionsschicht sow transparente Abdeck |
| | DE10246841A1 | 2004-04-29 | Frühau, Frank, Dr.- Ing. | DaimlerChrysler AG | Verfahren zur Herst Sichtscheibe sowie Sichtscheibe |
| | US8679978 | 2004-01-20 | Johnson; Herb | AFG Industries, Inc. | Method of making se substrates |
| | US8680135 | 2004-01-20 | Boire; Philippe | Saint-Gobain Glass France | Substrate with a pho coating |
| | US6677063 | 2004-01-13 | Finley; James J. | PPG Industries Ohio, Inc. | Methods of obtaining photoactive coatings anatase crystalline p titanium oxides and made thereby |
| | US6413581 | 2002-07-02 | Greenberg; Charles B. | PPG Industries Ohio, Inc. | Photocatalytically-ac cleaning article and method of making same |
| | US8238738 | 2001-05-29 | McCurdy; Richard J. | Libbey-Owens- Ford Co. | Method for depositi oxide coatings on fla |
| | US6165256 | 2000-12-26 | Hayakawa; Makoto | Toto Ltd. | Photocatalytically hydrophilifiable coati composition |
| | US6071606 | 2000-06-06 | Yamazaki; Seiji | Nissan Motor Co., Ltd | Hydrophilic film and forming same on sub |
| | US6054227 | 2000-04-25 | Greenberg; Charles B. | PPG Industries Ohio, Inc. | Photocatalytically-ac cleaning appliances |
| | US6027766 | 2000-02-22 | Greenberg; Charles B. | PPG Industries Ohio, Inc. | Photocatalytically-ac cleaning article and method of making same |

Other Abstract
Info:

CHEMABS 126(17)228543K CAN126(17)228543K DERABS C97-165211 DERC97-16:



[Nominate this for the Gallery...](#)



Copyright © 1997-2006 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-511109

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月28日

| | | | |
|--|--|---|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁶ C 0 3 C 17/34 17/25 23/00 | 識別記号 | F I C 0 3 C 17/34 17/25 23/00 | Z A B |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁) | | | |
| (21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 (87) 国際公開日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国 | 特願平9-509342 平成8年(1996) 8月6日 平成10年(1998) 2月18日 P C T / U S 9 6 / 1 2 7 9 2 W O 9 7 / 0 7 0 6 9 平成9年(1997) 2月27日 6 0 / 0 0 2 , 5 0 4 1995年8月18日 米国 (U S) | (71) 出願人 アメリカ合衆国 78731 テキサス、オー スチン、ヴァルバーン・サークル 5317 (72) 発明者 ヘラー、アダム アメリカ合衆国 78731 テキサス、オー スチン、ヴァルバーン・サークル 5317 (72) 発明者 バズ、ヤーロン アメリカ合衆国 78751 テキサス、オー スチン、ウエスト・フィフティファース ト・ストリート 620、ナンバー105 (74) 代理人 弁理士 下田 啓一郎 | |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 自浄式ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

光触媒から成る光学的に透明で耐磨耗性を有するフィルムで被覆された、例えば窓または風防として使用できる自浄式ガラスが、ガラスからアルカリ金属酸化物を奪い取ることにより、および/またはこのようなガラス由来の酸化物が光触媒含有被覆に移動することを防ぐ障壁を形成することにより、普通のガラス上に形成される。光に曝されると、光触媒により吸収され、空気の下で、このフィルムはガラスの表面から汚れおよび汚染物質を取り去る。

【特許請求の範囲】

1. ガラスに光触媒前駆物質組成物を塗布して光触媒含有フィルムを形成する工程；

およびガラスからアルカリ金属イオンまたはアルカリ金属酸化物が光触媒前駆物質またはフィルムに移動することを防ぐ工程からなることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

2. ガラスから出るアルカリ金属イオンまたはアルカリ金属酸化物の移動を防ぐまたは遅らせる障壁をガラスに塗布する工程；

および前記障壁上に光触媒含有フィルムを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスを製造する方法。

3. 食刻された酸性ガラスに光触媒前駆物質組成物を塗布して光触媒含有フィルムを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

4. TiO_2 の前駆物質および約 300°C で固体となる3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質から形成されるフィルムをガラスに塗布する工程；

および前記フィルム上に光触媒含有フィルムを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

5. 3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質から形成され、前記元素がチタン、ジルコン、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせである第一フィルムを酸性ガラスに塗布する工程；

および前記第一フィルム上に光触媒含有第二フィルムを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

6. 酸性ガラスとチタン、ジルコン、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせの3価、4価または5価の形の前駆物質との反応生成物から成るフィルムを

酸性ガラスに塗布する工程；

および前記障壁上に光触媒含有フィルムを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

7. ガラスを処理して酸性ガラスを形成する工程；酸性ガラスに光触媒前駆物質を塗布して被覆されたガラスを形成する工程；

および被覆されたガラスをか焼して光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成する工程から成ることを特徴とする自浄式ガラスの製造方法。

8. 前記光触媒が2.5eVから4.5eVまでの範囲のバンドギャップを有する光伝導体または半導体から成ることを特徴とする請求項1-7のいずれかに記載の製造方法。

9. 前記光触媒がチタン、ジルコン、タングステン、錫またはモリブデンから成ることを特徴とする請求項1-7のいずれかに記載の製造方法。

10. 前記光触媒が二酸化チタンから成ることを特徴とする請求項1-7のいずれかに記載の製造方法。

11. 前記二酸化チタンの少なくとも一部がアナターゼ相にあることを特徴とする請求項10に記載の製造方法。

12. さらに、光触媒フィルムで被覆されたガラスをか焼して光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成する工程を包含することを特徴とする請求項1-6のいずれかに記載の製造方法。

13. 前記ガラスがソーダ石灰ガラスから成ることを特徴とする請求項1-7のいずれかに記載の製造方法。

14. 前記前駆物質が二酸化チタンの前駆物質から成ることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

15. 前記前駆体が二酸化ジルコンの前駆体から成ることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

16. 前記前駆体が二酸化珪素の前駆体から成ることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

17. ガラス；

ガラス上に光触媒前駆物質から形成された光触媒含有フィルム；およびアルカリ金属イオンまたはアルカリ金属酸化物が光触媒前駆物質またはフィルムに移動することを防ぐ障壁から成ることを特徴とする自浄式ガラス。

18. ガラス；

ガラスを酸食刻し、得られた酸性ガラスに光触媒前駆物質を塗布することによ

リガラス上に形成された光触媒含有フィルムから成ることを特徴とする自浄式ガラス。

19. ガラス；

TiO₂の前駆物質および約300° Cで固体となる3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質からガラス上に形成された第一フィルム；および第一フィルム上に形成された光触媒含有第二フィルムから成ることを特徴とする自浄式ガラス。

20. ガラス；

ガラス上に3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質から形成され、前記元素がチタン、ジルコン、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせである第一フィルム；

および第一フィルム上に形成された光触媒含有第二フィルムから成ることを特徴とする自浄式ガラス。

21. 前記光触媒が2.5eVから4.5eVまでの範囲のバンドギャップを有する光伝導体または半導体から成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

22. 前記光触媒がチタン、ジルコン、タングステン、錫またはモリブデンから成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

23. 前記光触媒が二酸化チタンから成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

24. 前記二酸化チタンの少なくとも一部がアナターゼ相にあることを特徴とする請求項23に記載の自浄式ガラス。

25. 前記光触媒前駆物質がガラス上で焼かれて光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成することを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

26. 前記ガラスがソーダ石灰ガラスから成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

27. 前記3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質が二酸化ジルコンの

前駆物質から成ることを特徴とする請求項19-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

28. 前記3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質が二酸化珪素の前駆物質から成ることを特徴とする請求項19-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

29. 前記光触媒前駆物質がチタン・テトラアルコキシドから成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

30. 前記光触媒前駆物質がチタン・テトラアルコキシドとアセチルアセトンの錯体から成ることを特徴とする請求項17-20のいずれかに記載の自浄式ガラス。

31. 前記障壁がガラスと光触媒前駆物質との反応生成物から成り、ガラスは前駆物質と反応する前に食刻されて酸性ガラスを形成することを特徴とする請求項17に記載の自浄式ガラス。

【発明の詳細な説明】

自浄式ガラスおよびその製造方法

発明の分野

本発明はガラスの表面から有機性汚染物質を光触媒酸化により除去することおよびこのような光触媒性ガラスの製造方法に関するものである。

発明の背景

光触媒、特にアナターゼ相の二酸化チタンは光、通常は紫外線に露出されると光触媒に吸収されて有機化合物の空気酸化を促進することがしばらくの間知られていた。例えば、「水と空気の光触媒精製 (Photocatalytic Purification of Water and Air)」D.F. オリスおよびH. アルエカビ編集、TiO₂光触媒精製および水と空気の処理に関する第一回国際委員会の議事録、カナダ、オンタリオ州、ロンドン、1993年、エルセヴィアー、アムステルダムを参照せよ。前記議事録の主な項目では、二酸化チタン (TiO₂) 光触媒作用、光触媒作用による水と空気の処理、反応器の設計と光触媒酸化方法の経済性の理論と基本について記載している。これらの適用例の全てにおいて、光触媒は接着するセラミック性支持体に結合される。例えば、123頁で、R. W. マッシュウはTiO₂被覆ガラスのメッシュとTiO₂被覆ガラス管を主成分とする光反応器について説明している。TiO₂被覆ガラス管を備えた別の反応器については、376頁にT. イブスキらが説明している。説明されている光触媒フィルムは、例えば、直径が約0.1-0.3マイクロンの二酸化チタンの粒子を豊富に有するデグッサ P25 (Degussa P25) などの光触媒から作られたので、全ての光を散乱させた。この粒径は、最も薄いフィルムでさえも、ミルク色の外観を呈する。このような光散乱性フィルムは、窓や鏡用の透明な自浄式ガラスの両面などに応用するには効果的でないし有用でない。

また、透明で接着性のある非光散乱性のTiO₂フィルムが製造できることは知られている。このような周知のフィルムは光学機器の光学レンズに適用されて耐引っかかり性を提供し、また、通常は酸素を含有する大気中でチタンの反応性蒸発

または反応性スパッタリングを行うことにより抗反射性光学被覆に利用される。このような被覆は、また、光触媒の前駆物質の例えばTiO₂などを含有する溶液を

ガラスの表面に塗布し、前駆物質フィルムを形成し、高温に加熱すると、その前駆物質フィルム中の有機物質が酸化され、 TiO_2 が結晶化されることにより作ることができる。しかし、アルカリ金属酸化物を組み合わせたもの、特に酸化ナトリウム (Na_2O) と酸化カリウム (K_2O) とを組み合わせたものを約10重量%を超えて含有するガラスから成る支持体上において、これらのフィルムは光触媒としては不十分なものである、すなわち、空气中で日光に露出されると、透明なガラスの表面を維持するのに十分な割合では有機汚染物質を酸化しない。例えば、ステアリン酸のフィルムで被覆された場合、これらのフィルムは毎時4nmの割合で 2.4mW cm^{-2} 365nm照射の下でステアリン酸フィルムを酸化する、すなわち、ステアリン酸フィルムの厚さを毎時約4nm未満だけ減らす。同じ条件下で、優れた光触媒はステアリン酸のフィルムを毎時約20nm以上の割合で除去する、すなわちステアリン酸フィルムの厚さを毎時約20nm（以上）ずつ減らす。

ナトリウムが光触媒フィルム中へ移動すること（例えば、普通のソーダ石灰ガラスから侵出すること）は、とくに前駆物質からフィルムを形成する間、光触媒フィルムの活性を非常に減少させ、自浄式ガラスの光触媒効率を減少させることが今や判明している。自浄式光触媒フィルムを被覆したガラスの光活性に及ぼす移動アルカリ金属酸化物および／またはナトリウムの有害な影響を軽減する手段を提供することは極めて有利なはずである。

発明の概要

我々はガラスの支持体由来のアルカリ金属酸化物が光触媒被覆へ移動することに対する障壁を発見したが、それは薄い効果的である。この障壁層は前駆物質から形成されている間およびその形成後も光触媒層の中へアルカリ金属酸化物が移動する速度を低下させ、またはその移動を阻止する。

好ましい障壁は、「酸食刻」または単に「食刻」と呼ばれる方法において、先ず被覆されるべきガラスの表面近い領域にプロトン、すなわち水素イオンを導入し、アルカリ金属イオンを酸のプロトンと交換し、および／または酸による珪素

－酸素－珪素結合の加水分解へき開により形成される。次に、水素またはプロトン含有ガラス層は4価の元素の酸化物の前駆物質、好ましくは無機酸化物を含有

する結晶性チタニアまたはジルコニアの前駆物質と反応する。この方法では、薄いナトリウム移動阻止層はチタン、珪素および酸素および／またはジルコニウム、珪素および酸素から成るものが形成される。

ナトリウム移動阻止層はまたプロトンまたは水素含有ガラス（酸性ガラス）がシリカの前駆物質と反応する場合にも形成される。酸性ガラス層を形成する好ましい方法は酸で食刻すること、最も好ましくは9M硫酸で沸騰することである。ナトリウム移動軽減障壁層は好ましくは酸性ガラスをチタニアおよび／またはジルコニアの前駆物質と共に約300°Cを超えて約500°C未満の温度、好ましくは約400°Cの温度まで加熱して形成される。

ガラスの上に形成された光学的に透明なTiO₂層の光触媒活性は、TiO₂で被覆されたガラスを酸化ナトリウムと反応する物質、特に被覆に含まれている形成物中のTiO₂を溶解しない希釈酸で処理することによっても増大される。一般に、TiO₂を溶解しない酸のアニオンは4価のチタンと強力な錯体を形成しない。これらの種類の酸類としては、プロトン酸、ルイス酸およびブロンステッド酸が挙げられ、液体または気体が可能である。例えば、硝酸、過塩素酸、およびテトリルフルオほう酸が4価のチタンと錯体を形成することが知られていないので、本発明で使用する。塩化物、フッ化物および硫酸塩類はチタンと強力に錯体を形成することが知られているので本発明で一般に使用できない(IV)。

ナトリウム含有ガラス、例えば普通のソーダ石灰ガラスの表面にナトリウム移動阻止層を置くことは、ガラスからナトリウムが光触媒フィルムの前駆物質へ移動することを阻止することにより所望の光触媒アナターゼ相を確実に形成することである。この障壁も光触媒活性を低下させるアナターゼ相のナトリウム汚染を軽減する。特に有用なナトリウム移動阻止層は、発生しようとしているがまだ結晶性ではないアナターゼTiO₂の前駆物質を空気中で加熱すると分解する有機チタン酸塩のフィルムを塗布し、被覆されたガラスの最終焼を行う前に高温で、好ましくは約450°Cで、該前駆物質をナトリウムの消耗した酸性ガラスと反応させることにより形成される。最終焼の後で、透明な非散乱性の付着性微少結

晶の光触媒酸化物フィルムが形成され、ガラスと光触媒フィルムとの間にはつき

りとナトリウム移動阻止界面が見られる。

本発明の光触媒被覆ガラスは、紫外線に露出されると、有機汚染物質を効果的に自浄する。本発明のこの光触媒被覆ガラスは、例えば光触媒作用により自浄する窓、風防ガラスおよび鏡などに適用すると特に有用である。

図面の簡単な説明

図1は融解されたシリカ上の TiO_2 フィルムの紫外線(UV)吸収スペクトルを示すグラフである。

図2は紫外線吸収(UVA)光に7.5分間露出する前(点線)および露出した後(実線)の融解されたシリカ上の透明な TiO_2 フィルム上に被覆されたステアリン酸のFTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)スペクトルを示す。

図3は食刻されたソーダ石灰ガラス(破線)と食刻されていないソーダ石灰ガラス(実線)上の TiO_2 の紫外線(UV)吸収スペクトルを示すグラフである。

図4は二酸化チタンの透明なフィルム：(A)融解されたシリカ上の TiO_2 の2つの層；(B)食刻されたガラス上の TiO_2 の2つの層；(C)食刻されたガラス上の TiO_2 の1つの層；(D)食刻されたガラス上の ZrO_2 の1つの層の上の TiO_2 の1つの層の紫外線吸収(UVA)、すなわち、ほぼ紫外線の光活性に及ぼす「か焼温度」の影響を示すグラフである。

図5はソーダ石灰ガラス上の透明な TiO_2 フィルムの光効率に及ぼす食刻期間の影響を示すグラフである。

好適実施例の詳細な説明

本発明は自浄式ガラスおよびその製造方法に関するものである。光触媒フィルムは、例えば、自浄式窓、鏡、光学的成分、眼鏡レンズおよび自動車の風防として有用な自浄式または光酸化浄化ガラスの基礎を形成できる。これらの適用例において、例えば TiO_2 などの光触媒フィルムを使用する場合、下記のこと が最適化されるべきである：すなわち、可視光の散乱をなくすこと；フィルムが洗浄または塵の粒子の衝突により一般に損傷されない程度の耐磨耗性；および相対的

に清浄なガラスの表面を維持するための充分な光酸化率または効率。本発明の被覆された自浄式ガラスは耐磨耗性であり、光有効性を有し、光学的に透明な自浄

式ガラスを提供する。

ガラスに有機汚染物質がつくと通常は可視度が減少する。さらに、特に対向車のヘッドライトの光および太陽が水平線上に低くなるときの太陽の光は風防が汚染されていると運転に差し障りがある。雨で操作したワイパーにより風防について有機汚染物フィルムも運転の障害を増す。車のバックミラーの外側または内側についた汚染物から散乱した光はこれらの鏡の可視度を損なう。レンズまたは眼鏡の上の汚れまたは指紋は視力を損なう。本発明のフィルムは有機汚染物のないきれいな表面を維持する。無機の高酸化性汚染物質は、該汚染物質をガラスの表面に固着させている有機物質が高酸化されると、吹き飛ばしたり洗い落としたりすることにより容易に除去される。

光触媒ガラスを調製する最も好ましい方法はガラスを酸食刻し、次に光触媒組成物を塗布した後に、か焼する。

光触媒フィルム

本発明の光触媒フィルムを被覆したガラスは、例えば、光触媒粒子を含有し、ガラスに付着するが、光学的に透明である。色がつかかもしれないが、ガラスを通過する可視度を損なうほどに可視光を吸収または散乱させないし、ガラガラと反射しない。光触媒フィルムはまたガラスに固着し、磨耗に耐える。ガラスに固着する本発明のフィルムは下記の実施例1で考察されるようにそれに接着テープを押しつけ、素早く引っ張っても除去できない（テープ試験）。本発明の耐磨耗性フィルムは濡れた紙や布または乾いた紙や布で拭いても傷が付かないし、一般にH2の硬度またはそれより柔らかい鉛筆で引っかいても線がつかない。一般に、光触媒フィルムは光触媒粒子、例えばTiO₂から形成され、酸性ガラスに流し込まれ、ガラスに特定の接着を施すために、か焼される。

本発明の光触媒含有フィルムは光、特に紫外線に露出すると、空气中でフィルムに吸収または沈着された有機化合物の高酸化を促進する。このようなフィルムの1例としては、結晶、好ましくはアナターゼ、二酸化チタンを含有するフィルムが挙げられる。このフィルムは、一般にアルカリ金属高酸化物、例えばナトリウム

の移動を防ぐが、可視光線に対しては透明である中間の障壁層により本発明のガ

ラスによく結合する。

ガラス

本発明で有用なガラスは様々な組成を有する。最も市場で重要で最も普通のガラスはナトリウムとカルシウムのイオンからなり、珪素原子と酸素原子の結合から形成された網目構造を有する。

本発明の自浄式ガラスは通常は普通のガラスに流し込まれた光触媒フィルムであり、これは二酸化珪素、アルカリ金属酸化物類（周期律表の第Ⅰ欄金属の酸化物）、特にナトリウムとカリウム、およびアルカリ土類金属の酸化物（周期律表の第Ⅱ欄金属の酸化物）、特にカルシウムから形成される。一般に、本発明のガラスでは、酸素原子の数対珪素原子の数の比は2.2から2.7までの範囲である。好ましいガラスにおいては、酸素原子対珪素原子の比は2.2から2.5までの範囲である。該ガラスは例えば3価または4価の希土類の酸化物またはアルミニウム、硼素、アンチモン、ゲルマニウム、鉛および錫の酸化物など他の酸化物も含有できる。該ガラスは透明であり、見通すことができるので窓、鏡、風防などとして有用である。このような適用例において一般に使用され、本発明で有用なガラスの例としては、ソーダ石灰ガラスが挙げられる。

本発明の方法はガラスからアルカリ金属酸化物、特にナトリウムおよび／またはカリウムが光触媒フィルムの前駆物質および／または光触媒フィルムに移動するのをその移動に対する障壁を創り出すことにより防ぐことを意図している。過剰のナトリウム移動が防げる場合、その前駆物質を焼して形成される光触媒フィルムは、例えば、炭素に富んだ有機フィルムなどの酸化可能な汚染物質をその表面から効果的に取り除くことができる。

窓、鏡および光学レンズで商業的に使用されるガラスは一般的に例えば酸化ナトリウムおよび酸化カリウムなどのアルカリ金属酸化物の有意量を含有している（通常は、少なくとも約10重量%）。従って、本発明の方法および被覆ガラスは初めて経済的に実行できる自浄式透明なガラスを提供する。

光触媒

本発明において有用な光触媒は一般に2.5eVより大きく、4.5eVより小さいバ

ンドギャップを有する光伝導体または半導体である。光触媒フィルムは一般に厚さが1ミクロン未満、好ましくは約40-80nmであり、可視光線の散乱を防ぐために十分に小さい粒子からなる。さもなければ、光触媒粒子の結晶は高密度にびつしりと充填され、可視光線を散乱しないように配向されている。好ましい光触媒は結晶性の酸化物であり、特にチタン、錫、タングステンまたはモリブデンを含有する結晶性酸化物である。特に有用な光触媒はアナターゼ相の二酸化チタンである。他の光触媒としては、例えば、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, W, Mo, またはその硫化物または酸化物などの助触媒を有するTiO₂; 例えば、(SrTiO₃)またはCaTiO₃などの化合物酸化物およびルチル相またはアナターゼ相とルチル相との混合相のTiO₂が挙げられる。好ましい光触媒である二酸化チタンがここに例示されるが、既上で述べたように、ガラス上に透明なフィルムを形成する他の光触媒も使用できることはもちろんである。

アナターゼ相またはルチル相の二酸化チタンは約2.4より大きい可視（黄色）光の屈折率を有する。例えば、屈折率が1.6以下であるソーダ石灰ガラスなどの屈折率の低いガラス上に光触媒フィルムを被覆すると屈折率を増加させる。自動車風防の特別な場合では、このような増加は望ましくない。なぜならば、ダッシュボードと風防との間の角度が減少するまたは風防の屈折率が増加するので、ダッシュボードに反射した画像が風防を通して運転者に見えるようになるからである。このような反射は、光触媒と光触媒より低い反射率を有する材料とを組み合わせたものから光触媒フィルムを形成することにより軽減できる。このようなフィルムの例としては、非結晶性二酸化珪素(SiO₂)およびアナターゼまたはルチルのTiO₂からなるフィルムが挙げられる。例えば、フィルムが90重量%までのSiO₂を含有するなら、可視の屈折率はたったの約1.46である（SiO₂のない場合の2.4-2.7と比較するとよく分かる）。

光触媒前駆物質

本発明において、光触媒前駆物質は一般に非結晶性の3価、4価、または5価の元素、好ましくはこのような元素の酸化物から形成されたフィルムであり、このフィルムは例えば空気中でか焼すると活性の光触媒フィルムを形成する。該酸化物は約600°Cで非揮発性であり、好ましい3価、4価または5価の元素はチ

タン、錫、タングステン、またはモリブデンである。最も好ましいものは Ti^{4+} である。

光触媒前駆物質のフィルムは液相または気相からの析出により形成できる。有用な光触媒前駆物質組成物としては、チタン、錫、タングステンまたはモリブデンのアルコキシド、ハロゲン化物およびオキシハロゲン化物が挙げられ、例えば、チタンテトラアルコキシドなどがある。最も好ましい光触媒前駆物質はチタンテトラアルコキシドの部分加水分解を行い、得られた加水分解物を縮合重合して形成されたフィルムである。

前述のように、例えば、自動車風防で使用するために、光触媒自体よりも低い屈折率を有する光触媒からなるフィルムが望まれる場合は、光触媒前駆物質フィルムのゾルが流し込まれ、光触媒前駆物質の他にさらに低い屈折率のフィルムの前駆物質も加えられる。例えば、好ましい第二成分、すなわち前駆物質ゾルは二酸化珪素の前駆物質であり、例えば、珪素・テトラアルコキシド・珪素、アルキルトリアルコキシドまたはジアルキルジアルコキシドなどの珪素・アルコキシドをチタン・アルコキシド・アセチルアセトネートと共に同時溶解して同時加水分解することにより形成される。ゾル中の珪素の量と酸化チタン前駆物質の量の割合は所望の屈折率を得るために必要とされるように調整される。光触媒フィルム組成物は純粋な二酸化チタンから二酸化チタン：二酸化珪素のモル比が1:10である組成物までの範囲にわたる。好ましい、低い屈折率のフィルムはガラス質の二酸化珪素の相と結晶性の二酸化チタンの相とから成る。

障壁層

本発明において、障壁層とは、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン）および／またはアルカリ金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム）を光触媒前駆物質フィルムまたは光触媒フィルムに拡散または移動させることを遅らせるまたは停止する障壁と定義する。この障壁層は本発明の光触媒前駆物質および光触媒フィルムが経験する温度で、そのフィルムの耐用期間に作用する。

一般に、本発明の障壁は前述のように水素ガラスと光触媒前駆物質との反応の結果得られたものである。この障壁では、最も好ましい3価、4価、または5価の元素は Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、および Si^{4+} である。最も好ましい障壁フィ

ルムは酸性ガラスと TiO_2 の前駆物質との反応生成物であり、珪素、チタンおよび酸素の元素を含有する。

ガラス上に光触媒被覆の形成

光触媒含有層はガラスの表面上に気相から、または液体に溶解または分散した前駆物質から形成できる。前駆物質を含有する好ましい液体は寿命の長いゾルである。それらの1例が実施例1で説明されている。安定なゾルは、例えば、チタン・テトラアルコキシド類を先ずアセチルアセトンと反応させ、次に水と反応させることにより形成できる。ゾルが含有する光触媒の前駆物質類または結晶類の重合体の最も長い寸法は約30nmより大きくなく、最も好ましくは約20nm以下であり、大きい方の寸法が約5nmより小さいのが好ましい。ゾルが溶解または分散される好ましい液相は過剰なアルコールを含有する。例えば、n-プロパノール、メタノールおよびブタノールなどのアルコール類は使用することができる。

この液体のフィルムは、酸食刻(9M硫酸で沸騰)により形成された、ガラスの表面、好ましくは酸性ガラスまたは食刻ガラスに塗布される。前駆物質の塗布量および濃度は、光触媒含有層の最終の厚さが10nm未満または500nm以上にならないように選択される。好ましい最終厚さは20-200nmである。フィルムは、ガラスが冷たい間または熱い間に微少滴を噴霧する方法；ガラスを液体中に浸し次に取り出す方法；液体をガラス上に注ぎ、液体層を機械でまたは回転させて均一にする方法などの周知の方法で形成できる。

フィルムはまた他の方法でも形成できるが、例えば、金属をスパッタリングするまたは蒸着させてから酸化する；またはガラスに析出する前に気相中で低分子量分子または金属性の前駆物質を反応させることによるなどの乾燥方法が挙げられる。例えば、チタン・テトラアルコキシドはガラスの表面への途中またはガラスの表面上のいずれかで蒸着され分解される。 $TiCl_4$ は水と反応してガラスの表面に到着する途中で TiO_2 を形成できる。さらに、金属のTiは O_2 含有の大気中でスパッタリングされて反応し TiO_2 フィルムを形成することができる。

普通のガラスを被覆する従来の試みに対して、ガラスの表面がナトリウムイオンをプロトンと交換することによりおよび／または $Si-O-Si$ 結合を加水分解することにより（いずれも酸食刻の際に発生する）水素含有酸性ガラスをもたらす反

応物質で処理してある場合に、かなり活性の光触媒作用による自浄式フィルムが普通の窓ガラス（ソーダ石灰ガラス）上に形成される。ガラス中の酸化ナトリウムなどの物質がガラスの近くの光触媒フィルム層の一部に拡散する場合、所望の結晶性の光触媒相以外の相が形成され、所望の結晶性相は過剰なナトリウムで汚染される。結局、フィルムの光活性がいくらか失われる。ガラスのナトリウムイオンまたは他のアルカリ金属イオンをその表面でまたは表面近くで（プロトンにより）交換するのに有用であり、従って被覆されたガラスの光触媒活性を増大する反応物質は一般に酸類である。酸性ガラスは結晶性の TiO_2 , ZrO_2 , または SiO_2 のフィルムの前駆物質と反応する場合、ナトリウムの移動を減少させる障壁層が形成される。この障壁層が存在しても、ガラス上の結晶性二酸化チタン含有フィルムの光活性は、ガラスからの酸化ナトリウムがガラスの近くの二酸化チタン層の一部に拡散する場合には、なおいくらか失われる。光活性は次の酸処理により一部回復することができる。

酸食刻のガラス前処理

食刻は反応性酸性ガラスを形成する方法である。化学的には、食刻は下記の工程の1つまたは両方から成る：すなわち、ガラスのアルカリ金属（例えば、ナトリウム）イオンをプロトンと交換する工程；および Si-O-Si の結合を加水分解により分離する工程である。両方の工程において、 SiOH 接合を有するガラスが得られる。腐食液の例としては沸騰する9M水性硫酸が挙げられる。これは好ましい腐食液である。

ガラス上に光り活性フィルムを作る好ましい方法においては、ガラスを先ず酸にさらしてナトリウムイオンをその表面から抽出し、プロトンと交換して珪素結合の OH 基を有する酸性ガラスを形成する。酸での処理は室温または好ましくは室温より高い温度で、例えば酸の沸騰温度で行われる。ガラスの表面は酸にさらした後で水で洗浄し、好ましくは脱イオン化水で洗浄し、水溶性のナトリウム塩を除去する。ガラスに光触媒被膜を塗布する前にガラスを酸で処理すると光効率が高まることに気が付いた。もし洗浄工程が実施されるなら、洗浄用液は脱イオン化水であるか、または水酸化アンモニウムまたはアンモニア塩などの揮発性塩基またはイオンを含有することができる。

ガラスを食刻するための好ましい酸類としては、ガラスと反応して水素ガラスを形成するものが挙げられる。このような酸の1例としては、9M(50%)硫酸が挙げられる。最も好ましくは、ガラスは沸騰する9Mの H_2SO_4 と反応する。

次に、光触媒前駆物質または光触媒含有フィルムが酸で処理されたガラスの表面上に析出される。酸で処理されたガラスは触媒フィルムを塗布する前にか焼されるべきではない。なぜならば、このような焼は光触媒活性を低下させるからである。酸で処理されたガラスと光触媒結晶性前駆物質との反応により、ガラスとフィルムの界面にナトリウム移動障壁が形成されることが提案される。

光触媒被覆

酸で処理され任意に洗浄されたガラスは光触媒前駆物質で被覆される。被覆が液体で行われる場合、前駆物質は室温で1日以上寿命を有するゾルの形であるのが好ましい。ゾルは、例えばチタン・テトライソプロポキシドなどのチタン・テトラアルコキシドから形成できる。このチタン・テトラアルコキシドは、先ずアルコール溶液中で、好ましくは過剰のアルコール中で、および好ましくはアルコールが加水分解された該チタン・テトラアルコキシドから溶出されたものとは異なるアルコール溶液中で反応される。ゾルはチタン・テトラアルコキシド溶液に水を加えることにより形成できるが、好ましい方法では、チタン・テトラアルコキシドが先ずアセチルアセトネートなどの二機能性 Ti^{4+} 錯体化剤と反応してチタン対アセチルアセトネートの比が1:1である錯体を形成する。次に、この錯体は好ましくは室温で、好ましくは1モルのチタン当たり10モルの水のモル比で水を（好ましくはアルコールに溶解して）加えることにより加水分解される。得られた前駆物質ゾルは一般に安定であり、これは5°C-35°Cの範囲の温度で少なくとも1日の間貯蔵する場合に溶液が実質的に透明なままであることを意味する。

光触媒含有化合物の均一なフィルムは、例えば過剰の溶液を回転、浸漬、塗装、噴霧または塗布し、次にそれを刃で広げるなどの工程によりガラス上に流し込まれる。次に、得られたキャストフィルムを乾燥させる。

か焼

乾燥したフィルムを被覆したガラスは次に、例えば光触媒結晶を形成し光触媒

層をガラスに接着させる温度で加熱するなどのか焼が行われる。か焼は好ましくは毎分50° Cの温度上昇の割合で空気中で加熱し、次に所望のか焼温度に好ましくは約15-30分間保持することにより行われる。被覆されたガラスを次に冷却する。この時点で、このガラスは本発明の範囲内で光触媒作用による自浄式となる。

か焼温度は一般に275° Cを超えて、650° C未満であり、好ましくは400° C-650° Cの範囲内である。ガラス上のフィルムをか焼するための最も好ましい温度は400-550° Cの範囲内であり、シリカ上のフィルムをか焼するための最も好ましい温度範囲は550-600° Cの範囲である。

酸洗浄—後処理

既に光触媒を被覆したガラスの光触媒活性（すなわち、ガラス自体が有機汚染物質を一掃する割合）は酸を使用する「後処理」と呼ばれる第二の処理によりさらに増加することができる。後処理は、酸性ガラスを形成するための最初の酸食刻が行われない場合でさえも、低い光触媒活性を増加させるが、ただその程度は光触媒前駆物質の析出の前にガラスを酸で食刻した場合に観察される程度よりも劣っている。出願人は多様な酸処理により自浄式ガラスの光効率を増加することができることを発見した。

この第二の酸洗浄による後処理工程では、光触媒フィルムで被覆したガラスは再び酸にさらされ、酸化ナトリウムまたは酸化カルシウムまたはこれらの生成物と反応しまたはそれらを中和する。この工程に好ましい酸類は強い鉱酸類であり、そのイオンは例えばチタンイオン(Ti^{4+})などの4価のイオンと強い錯体を形成しない。希釈した水性硝酸および特に0.1Mから3Mまでの濃度の硝酸、好ましい濃度が0.2Mの硝酸がこの工程に有用である。他の有用な酸類としては、テトラフルオロ酸および希釈した過塩素酸が挙げられる。有用でない酸類の例としては、6M水性塩酸および6M水性硫酸が挙げられ、両方ともガラス上の光触媒二酸化チタンフィルムを溶解または損傷する。最終工程では、ガラスは好ましくは水で洗浄され、次に乾燥させる。

自浄式ガラスの諸特性

本発明の自浄式ガラスは前述のように、支持体のガラス、障壁および光触媒か

ら成る。

前述のように調製された本発明の自浄式ガラスは、ガラスに強力に接着する、耐摩耗性の被膜を有する。これらの自浄式ガラスは、実施例1に定義されるように、フィルムのステアリン酸が光反応すると、少なくとも 3.5×10^{-3} の光効率を有する。さらに一般的な言葉で言うと、本発明のガラスは直接の日光で1日当たり50nmの割合であるいはそれ以上で有機汚染物質フィルムを毎日酸化するのに充分な光酸化率を有する。この割合では風防や眼鏡のガラスの汚れによって損われ視界を最少とする。汚染物質の厚さ50nmのしめは、例えば光を拡散したりぎらぎらとさせたりして視界に障害をおこす。本発明のガラスは、実施例1でさらに充分に考察されているように、その被覆された表面上にスコッチテープを貼り付けそして取り除くことを繰り返しても耐えることができる（テープ試験）。本発明のガラスは実施例1で説明されているように、硬度H2またはそれより柔らかい鉛筆で引っかくことにも耐えることができる。

例

本発明は次の例を参照することにより更に理解されるであろう。これらの例は本発明の範囲を限定することをまったく意図していない。

例1

遠心被覆（スピンコーティング）による溶融シリカスライド上

での二酸化チタンの透明な光活性フィルムの製造

ゾルゲル法により溶融シリカ上で、透明な約60nmの厚さのチタニアのフィルムを作成した。ゾルは4.5mlの $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ （プロパノール中97%）をn-プロパノール10.0mlとアセチルアセトン(acac)1.6mlを混合して製造した約1.9:1.05のモル比のTi:プロパノール:acacのストック溶液である前駆溶液から成っていた。室温（約20℃から25℃）で1週間保持したあと、前駆溶液1.0mlを水/n-プロパノール溶液（1:9; v/v）と混合して鑄造液を製造したが、ここにおける水とチタニウムの比率は約11:1であった。少なくとも2ヶ月安定な2.3cpの粘度の透明で黄色の鑄造液が得られた。粘度は落下球タイプの粘度計で測定した。

鑄造の前に、溶融シリカスライドを洗浄液（通常はメタノール）ですすぎ、脱

イオン水でよく洗浄し、空気の流れの中で乾燥した。ついで鑄造液を回転させた基質（2.5×2.5 cmのスライドあたり0.03 ml）の上に広げ、塗付したあとでそれを2分間4000 rpmで遠心して乾燥した。つぎの段階で、被覆されたシリカスライドを空気中で毎分50℃の割合で500℃まで加熱し、そしてこの温度で30分間力焼（calcine）した。力焼は加水分解反応生成物を、有機物の残滓のまったくない微結晶性の酸化物へと変換させ、TiO₂フィルムを基質へ結合させた。1層を塗付し、オープンで乾燥させ（90℃で10分間）、別の層を用い、最後に力焼して多層のTiO₂を得た。

HP8452A分光計で測定（図1）したところ、この方法では均一、透明そして非散乱のフィルムを得た。大きな粒子（Degussa P-25）で作られた「乳状の」フィルムコーティングのUV吸収スペクトルと比較したところ、電子が封じられているナノ粒子で予測されるようにこの透明フィルムの吸収端は青色のほうへ30～40 nmシフトしていることが分かった。

1層が6.0±1.5 mmの厚さのフィルムを、Alpha step 200 profilometer (Tencor Instruments) で測定した。この薄フィルムの透過電子回折パターンとイメージは、JEOL-1200EXおよびJEOL-2010顕微鏡を用いて得られた。これらの測定のために、水酸化カリウム溶液（6 M）中で煮沸しながらフィルムに対し200メッシュの銅のグリッドを押し付け次いでカリウム残滓を除去するためにグリッドを水洗して、フィルムをその支持体から外した。この方法で得られた電子回折リングパターンは、アナターゼ相のTiO₂のそれとして指標化され、そして暗視野像は結晶がセグメントされており典型的なセグメントは直径が約3 nmであることを示していた。

得られたフィルムは、Kimwipeのような複写用事務機器用紙や新聞用紙を含め幾種類もの用紙に対して、乾燥または湿潤状態で強く拭き取っても損傷をうけない。更にこのフィルムは、スコッチ（登録商標）接着テープ（3M-810）を20回接着と剥離を反復しても除去されず、またH2またはそれより柔らかい鉛筆で記入しても損傷をうけない。

種々の被覆スライドの光活性を、TiO₂被覆基質上へステアリン酸（CH₃（CH₂）₁₆COOH）の薄いフィルムをキャストし、2700 cm⁻¹

と 3000 cm^{-1} の間での C-H 伸縮振動のアンサンブルの集積吸収の減少速度を所定の放射照度で測定することによってテストした。

この測定は 8~12 コのスライドのバッチで行われた。有機フィルムを、1 スライドあたり $3 \times 10^{-2}\text{ ml}$ の $8 \times 10^{-3}\text{ M}$ のステアリン酸のメタノール溶液を用い、そして 1000 rpm で 2 分間遠心乾燥してキャストした。このステアリン酸フィルムの集積 IR 吸収を、Nicolet Magna IR-750 FTIR で測定した。表面におけるステアリン酸分子の実際の数、分子（たとえばオクタデシルトリクロシラン、アラキドン酸やベヘン酸）ごとの公知面積をもつ同族体の密にパックされた単一層の累積吸収に基づいて計算した。照射前の典型的なステアリン酸フィルムは、 $\sim 1.9 \times 10^{15}$ 分子/ cm^2 に対応する 0.6 cm^{-1} の集積吸収をもっていた。

光効率測定のための UV 光源は、発光ピークが 365 nm (Hideaway 6000 Solarium, Helitron Ltd.) の UV A 広域バンドランプか、又は 254 nm の線発光水銀灯 (Sylvania G30T3) を用いた。スライド表面で測定した放射照度は、UV A 光源では $2.4 \pm 0.4\text{ mW cm}^{-2}$ であり、 254 nm 光源では $0.8 \pm 0.15\text{ mW cm}^{-2}$ であり、これらは 4.4×10^{15} 光子 $\text{sec}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 及び 1.0×10^{15} 光子 $\text{sec}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ のフラックスに対応している。これらのフラックスは、わずか 1.3 の因子の差の光担体生成速度を生じるが、それは長い波長で吸収される低いフラクシオンに比べて 60 nm の厚いフィルムで吸収される 254 nm UV の光子の大きいフラクシオンに因るものである。放射照度に与えられた値は、JBA100 の測定器での読み取り値と、公知の光化学的方法であるカリウムフェリオキサレートアクリノメトリーによる第二の測定の平均値である。

この出願において光効率とは、入射光子 $dA \times K \times N / f$ あたりの光触媒表面から剥離されるステアリン酸の炭素-水素結合の数として定義される。ここに dA は毎分のステアリン酸の C-H 振動の集積 IR 吸収の変化であり； K はステアリン酸分子の C-H 結合の数 (35) であり； N は 3.17×10^{15} の値をもつ集積吸収単位ごとの cm^2 あたりのステアリン酸分子の数であり；そして f は放射照度 (UV A 光源では 2.6×10^{17} 光子 $\text{cm}^{-2}\text{ min}^{-1}$ であり、水銀灯では

6×10^{16} 光子 $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ である) を表わす。

有機混入物の赤外 C—H 伸縮振動の集積吸収を、露出時間の関数として測定した。図 2 は 7.5 分間 UVA 光に露出前と露出後の、ステアリン酸混入のシリカ上の TiO₂ フィルムの FTIR スペクトルを表わす。一般にステアリン酸フィルムが剥離される速度は、連続したステアリン酸フィルムが光触媒表面にあるかぎり、露出の間中は一定に保たれる。すなわち光反応の効率、一般に時間とは無関係に、反応期間中一定に保たれる。表 1 は光活性 TiO₂ フィルムで被覆したシリカ上のステアリン酸の UVA 光照射後の集積吸収を表わす。この表に示す効率は、7.5 分間の照射後の変化に基づいて計算されたものである。

単一層の TiO₂ フィルムで被覆された熔融シリカ基質の光効率は、UVA 光照射では 1.4×10^{-3} から 2.1×10^{-3} の間であり、254 nm の光での照射では 4.5×10^{-3} から 8.1×10^{-3} の間であり、効率間の比は各波長での毎秒 cm^{-2} ごと光子吸収の数の比で表わされる。25 より多いスライドでの平均値を表 2 に示す。

表 1

| スライド 番 号 | TiO ₂ 層 の 数 | 累積吸収 t=0 | 累積吸収 t=3.75分 | 累積吸収 t=7.5分 | 累積吸収 t=15分 | 効 率 |
|-------------|---------------------------|-------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------------|
| 65 | 1 | 0.88 | | 0.55 | 0.31 | 18.8×10^{-3} |
| 205 | 1 | 0.63 | 0.51 | 0.35 | 0.2 | 15.9×10^{-3} |
| 206 | 2 | 0.78 | 0.60 | 0.45 | 0.2 | 18.8×10^{-3} |
| 247 | 2 | 0.89 | 0.70 | 0.58 | 0.24 | 17.6×10^{-3} |
| 249 | 2 | 0.85 | 0.70 | 0.57 | 0.25 | 15.9×10^{-3} |

表 1 : UVA 光照射時の、透明で光活性な TiO₂ で被覆したシリカスライド上のステアリン酸の FTIR C—H 伸縮バンドの集積吸収の変化。表に示す効率は 7.5 分間の露出後の変化に基づいて計算されたものである。

表 2

| | ガラス基質 | | シリカ基質 | |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | 365nm | 254nm | 365nm | 254nm |
| TiO ₂ (透明) 非エッチング基質上 | $(0.7 \pm 0.35) \times 10^{-3}$ | $(17.7 \pm 3.5) \times 10^{-3}$ | $(17.5 \pm 3.5) \times 10^{-3}$ | $(63 \pm 17.5) \times 10^{-3}$ |
| TiO ₂ (透明) エッチング基質上 | $(9.1 \pm 2.8) \times 10^{-3}$ | $(58 \pm 18) \times 10^{-3}$ | $(21 \pm 3.5) \times 10^{-3}$ | $(73.5 \pm 28) \times 10^{-3}$ |

表 2：ガラス及び溶融シリカ基質上のTiO₂透明フィルムの光効率（インピンジング光子ごとに消費されたC-H結合の数）で、効率にたいする基質の硫酸エッチングの効果を示すものである。記載の値は20から30のサンプルの平均である。

例 2

遠心被覆によるソーダ石灰ガラス上の二酸化チタンの
透明な光活性フィルムの製造

透明で光活性の二酸化チタンフィルムを、例1に記載のゾルゲル法によりソーダ石灰ガラス（Corning 2947；60原子%のO、24.5原子%のSi、10原子%のNa、2.5原子%のCa、2原子%のMg、及び1原子%のAlから成る）上に製造した。この製法の第一段階では、基質を有機溶媒（ふつうはメタノール又はクロロホルム）で洗浄し、ついで240℃で50%（9M）発煙硫酸の中で少なくとも30分間燻蒸

してエッチングした。常温まで冷却した後、スライドを脱イオン水で洗い、空気の気流中で乾燥した。次いで例1に記載のものと同一有機チタン酸塩被膜溶液を表面に塗付し（3.75×2.5×1mmのスライドあたり0.04ml）、例1に記載のようにして遠心した。被覆されたガラス基質をほぼ400℃でカ焼して、GEフィルムと称される透明で均一なフィルムを得た。比較のため、GNと称される、非エッチングガラススライド上の二酸化チタンフィルム、並びにエッチング及び非エッチングシリカ上の二酸化チタンフィルム（それぞれSE及びSNと称する）を同様にして製造した。厚いほうのフィルムは、チタン酸塩前駆

溶液の第一層を塗付し、オープンで（90℃に10分間）乾燥させた後、第二層を塗付し力焼する方法が、または単一層の製造方法を反復して製造した。前者のものを（2）、後者のものを（1+1）と表示する。

GE、GN、SEおよびSNの全てのフィルムは、例1に記載の摩擦試験に耐えた。幾何学的表面積に対するBET（Brunauer-Emmett-Teller）の比（約20）は、Micromeritics AccuSorb系を用いN₂BET吸収等温式により二酸化チタン被覆ガラススライドで測定した。フィルムの特性化、すなわちUV、TEMおよびプロファイル測定は、例1に記載のようにして行った。図2は、エッチングしたガラス（破線）および非エッチングのガラス（実線）上の透明な二酸化チタンフィルムのUV吸収スペクトルであり、後者は前者よりも4～5nmだけ青色のほうへシフトされている。後記するように、エッチングしたガラス（GNタイプ）上のフィルムのスペクトル間の差は、GNタイプのフィルムにアナターゼ相を生じないか又はGNタイプのフィルムの中に小さな結晶性の領域をもたらすようである。例1の場合と同様にして基質から脱着した二酸化チタンフィルムの「俯瞰図」的なTEM画像は、GEタイプとGNタイプのフィルムの間の明瞭な差を示していた。GEタイプのフィルムは、例1に記載のSNフィルムと同等である（すなわちアナターゼ相をもつセグメント化ナノクリスタライトから成っている）ことが分かった。一方、GNタイプのフィルムは、2.6～3.6Åの平面間距離に対応する選択面積回折パターン中で拡散リングのある長い領域順序をもたない材料に典型的のものであった。

ガラス基質と同様に、支持体をもつフィルムの組成はエックス線光電子分光法（VGESCALAB）で測定された。深いプロファイルを得るために、サンプルをアルゴン銃（Varian 981-2043, 3kV, 25mA）でスパッタリングし、再度測定した。予想されたスパッタリング速度は0.15nm/min⁻¹であった。これらの測定のために、サンプルを8mm±8mmのスライドに切断し、スパッタリング工程中電荷を減少させるために接着テープを用いて台座に付着させた。

表3はソーダ石灰ガラス上の種々の二酸化チタンの透明フィルム、およびガラススライド内の（あるものは前もってエッチングされ、あるものは非エッチングであり、またあるものはエッチング後に力焼したものである）、XPS測定から

推論したナトリウム原子の百分率を表わすものである。これらの値は、それぞれ 2.51及び0.63の感度因子(s f)のナトリウム及び酸素1Sピークの面積、並びに1.59の感度因子のチタニウムの2Pダブルレット(2P_{3/2}+2P_{1/2})ピークの面積に基づくものである。例えばガラスサンプルの中や二酸化チタンの長時間のスパッタリング後でシリコンが見い出されたならば、その原子フラクションはその2Pピーク(s f=0.17)から計算した。二酸化チタンフィルムの中には、チタニウム、酸素およびナトリウム以外の成分は見い出されなかった。

表 3

| 前処理 | スパッタリング時間(分) | ガラス | | ガラス上0TiO ₂ (1層) | | ガラス上0TiO ₂ (2層) | |
|-----|--------------|------|------|----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| | | か焼なし | か焼あり | 無処理 | HNO ₃ 処理 | 無処理 | HNO ₃ 処理 |
| エ | 0 | 7.2 | 35.0 | 21.5 | 2.0 | 14.0 | 2.5 |
| ッ | 30 | | | | | | |
| チ | 60 | | | 13.6 | | | |
| ン | 90 | 9.1 | 12.8 | | 2.5 | | |
| グ | 180 | 3.4 | 8.7 | 14.5 | | | |
| な | 300 | 5.3 | | 14.1 | | | |
| し | 420 | | | 17.1 | 18.0 | | |
| エ | 0 | 1.8 | 7.5 | 8.4 | 3.2 | 7.7 | 0.0 |
| ッ | 30 | 0.5 | | | 1.1 | | |
| チ | 60 | | | 7.0 | | | |
| ン | 90 | | 3.4 | | | | |
| グ | 120 | | | 4.4 | | | 0.0 |
| あ | 150 | | | | 1.5 | | |
| り | 300 | | | 3.0 | | | |

ソーダ石灰ガラスの中、又はソーダ石灰ガラス上の二酸化チタンの透明フィルムの中の、XPSで測定したナトリウムの原始百分率(%)である
高い原子フラクションのナトリウムが、二酸化チタンとガラスとの界面だけでなく、空気との界面においても測定された。空気との界面でのナトリウム濃度は、フィルムのバルクにおけるよりも実際に高かった。明らかに、ナトリウム拡散の長さはフィルムの厚さ以上であり、ナトリウムは二酸化チタンフィルムの表面で

分離していた。二酸化チタンフィルム表面のナトリウム濃度に及ぼす、二酸化チタン前駆物質で被覆する前にガラスをエッチングする効果は明瞭であり、GEフィルムのナトリウムの原子百分率はGNフィルムのそれよりも2～3倍も低かった。GNフィルムでは、ナトリウムの原子百分率は、ソーダ石灰ガラスのバルクの場合（10原子%）を超えており、このフィルムはナトリウムで汚染されているのみならずガラスから実際のところナトリウムを抽出していることを示していた。有機チタン酸塩前駆物質を2層塗付した後、力焼して得られた厚い光触媒フィルム中のナトリウム量は、1層から成るフィルムよりもほんの僅か少なかった。エッチングし力焼した後のガラス表面にナトリウムの高い原子百分率（7.5%）が、見い出された。にもかかわらず、非エッチングで力焼したガラスの表面のナトリウムフラクションははるかに高かった（35%）。このように、光触媒前駆物質フィルムを塗付し力焼する前にガラスを前エッチングすることにより、光触媒フィルムの中へのナトリウム移動を効果的に阻害することができた。

例1に定義したように、光触媒ステアリン酸ストリッピング工程の光効率、UVA光で照射したGEスライドでは 5×10^{-3} から 12×10^{-3} の間であり、一方非エッチングのガラス（GNフィルム）上で作成した二酸化チタンフィルムにおいては、それは少なくとも7倍少なかった。12のスライドを含むバッチで得られた光効率の結果は、表4に例示するように、半分はGEタイプであり、残りの半分はGNタイプであった。表2には、熔融シリカ上の、およびチタニウム前駆物質で被覆する前に硫酸でエッチングしたガラス上の、および非処理ガラス上の二酸化チタンの透明フィルムについて得られた光効率の平均が示されている。表に記載の各数値は、25を超えるサンプルの平均値である。ソーダ石灰ガラス基質については、GEタイプとGNタイプのサンプルの間に光効率で大きな差がみられ、後者は前者より数倍も効率が低かった。この差は、254nm光子よりも365nm光子での励起のほうが大であった。エッチングされたガラスとされてないガラスの上のフィルムの間での効率の差とは対照的に、フィルムが熔融シリカで被覆されている場合にはエッチングは光活性を増大もさせなければ減少もさせなかった。

表 4

| スライド番号 | 前 処 理 | 光 効 率 (%) |
|--------|--|-----------------------|
| 398 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 4.9×10^{-3} |
| 399 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 5.25×10^{-3} |
| 400 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 8.4×10^{-3} |
| 401 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 8.05×10^{-3} |
| 402 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 7.7×10^{-3} |
| 403 | 5 0 % H ₂ SO ₄ (煮沸), 3 0 分 | 8.05×10^{-3} |
| | | |
| 404 | 前処理なし | $.35 \times 10^{-3}$ |
| 405 | 前処理なし | $.7 \times 10^{-3}$ |
| 406 | 前処理なし | $.7 \times 10^{-3}$ |
| 407 | 前処理なし | $.35 \times 10^{-3}$ |
| 408 | 前処理なし | $.35 \times 10^{-3}$ |
| 409 | 前処理なし | 0.0 |
| 410 | 前処理なし | $.7 \times 10^{-3}$ |

力焼温度に対する二酸化チタンの透明フィルムの効率の依存性を、図4に示す。ソーダ石灰ガラス上のエッチングしたガラスのタイプ(GE)のフィルムにおいては、力焼温度が450℃を超えると効率は減少し(BおよびC)、一方、熔融シリカ上のは更に高い力焼温度でも効率の減少は見られなかった(A)。シリカで支持されたフィルムで効率減少がないことは、光活性減少の原因は、低表面積を招く焼結ではないことを示している。254nmの光で得られた結果は類似しているが、高温で力焼した場合にソーダ石灰ガラス上の二酸化チタンの光活性の減少はそれ程顕著ではなかった。

365nmと254nmでの光効率に対する240℃における硫酸内のエッチング持続時間の影響を図5に示す。10分間のエッチングは、254nmの光(黒丸印)で高度に光活性であるフィルムを製造するに十分であったが、365nmの光(白丸印)で最大活性を得るには45分を超えるエッチングが必要であった。

表 5

| バッチ番号 (サンプル番号) | フィルム タイプと厚さ | 初期値 | 二重カ焼 | NaNO ₂ 処理 | NaNO ₂ 処理 及び分極 | NaOH浸漬 | NaOH浸漬 及び分極 |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---|------------------------------|---------------------------|
| 1 (2) | P-15, 365 nm デグッサ | 55.3 × 10 ⁻³ | 40.6 × 10 ⁻³ | 40.95 × 10 ⁻³ | 9.45 × 10 ⁻³ | 4.2 × 10 ^{-3a} | 6.3 × 10 ^{-3b} |
| 2 (2) | P-15, 254 nm デグッサ | 92.75 × 10 ⁻³ | — | 136.85 × 10 ^{-3a} | 33.6 × 10 ^{-3a} | 75.6 × 10 ^{-3a} | 10.16 × 10 ^{-3b} |
| 3 (2) | エチンゲイト ガラス (4層) 365nm | 14 × 10 ⁻³ | 14.35 × 10 ⁻³ | 6.3 × 10 ^{-3a} | 0.35 × 10 ^{-3a} | 0 ^a | 0 ^b |
| 4 (2) | エチンゲイト ガラス (4層) 365nm | 12.26 × 10 ^{-3a} | 12.65 × 10 ^{-3c} | 9.1 × 10 ^{-3a, c} | 2.8 × 10 ^{-3a, c} | 10.85 × 10 ^{-3b, c} | 0 ^{b, c} |
| 5 (1) | エチンゲイト ガラス (4層) 365nm | 15.45 × 10 ⁻³ | 12.6 × 10 ⁻³ | 17.6 × 10 ^{-3d} | 07.35 × 10 ^{-3d} 12.95 × 10 ^{-3d, e} | — | — |
| 6, 7 (4) | エチンゲイト ガラス (7層) 365nm | 13.2 × 10 ⁻³ | — | — | 11.2 × 10 ^{-3f} | — | 11.2 × 10 ^{-3a} |

表5：インピンジングした光子毎に消費されたステアリン酸フィルム中のC—H結合の数で表わした、二酸化チタンフィルムの光効率。

a：硝酸ナトリウム中への浸漬（1 M、10分、20℃）

b：水酸化ナトリウム中への浸漬（1 M、10分、20℃）

c：バッチ3のスライドをメタノールで洗浄してステアリン酸残滓を除去し、水に浸漬し、乾燥して得たバッチ4

d：硝酸ナトリウム中への浸漬（0.2 M、10分、20℃）

e：カ焼の後で洗浄

f：3層の二酸化チタン、カ焼、遠心被覆（0.2 M、1250 rpm、1分）による硝酸ナトリウム層、カ焼、洗浄および更に4層の二酸化チタンでの被覆

g：3層の二酸化チタン、カ焼、遠心被覆（0.2 M、1250 rpm、1

分）による硝酸ナトリウム層、カ焼、洗浄およびさらに4層の二酸化チタンでの被覆

表5は、ガラス上の二酸化チタンフィルムの効率に対するナトリウムの混在の悪影響を示す。透明な二酸化チタンフィルムを水酸化ナトリウム（1 M、20℃）浸漬すると、365 nmの光では効率がゼロとなり（表5、バッチ3）、引き

続いての脱イオン水で洗浄すると効率は回復した（表5、バッチ4）。しかし、NaOHで処理したスライドを力焼したときは、効率損失は回復しなかった（表5、バッチ3と4）。GEフィルムの二重の力焼（表5、バッチ3～5）は、効率の増大も減少も示さなかった。NaOHに浸漬したDegussa P-25で作ったフィルムは、365 nmの光のもとでは、無処理のフィルムよりも10倍も効率が低かった（表5、バッチ1）。しかしP-25サンプルをNaOH中への浸漬したが、254 nmでの光活性にあまり強烈な影響は表れなかった（表5、バッチ2）。無処理のP-25フィルムは、2回目の力焼で効率のゆるやかな減少を示した（表5、バッチ1）が、多分これは表面積の減少によるものであろう。

エッチングしたガラスのタイプ（GE）のフィルムは、0.2 Mの硝酸ナトリウム溶液へ浸漬後、365 nmでの光効率が顕著に減少した（表5、バッチ3～5）。しかし>1 Mの硝酸ナトリウム中への浸漬は、365 nm効率を-50%減少だけさせた。P-25で作成したフィルムの効率は、1 Mの硝酸ナトリウムへの浸漬により、365 nmで25%減少した（表5、バッチ1）。254 nmの光では、効率の減少はみられなかった（表5、バッチ2）。力焼してから硝酸ナトリウムへ浸漬したフィルムは、365 nmの光の下では無処理のフィルムの効率の僅か10～40%しかなかった（表5、バッチ3～5）。同様に処理したP-25フィルムの効率は、UVA光の下での無処理フィルムの効率の僅か20%（表5、バッチ1）、また254 nmの光の下では40%（表5、バッチ2）であった。硝酸ナトリウム処理のGEフィルムを力焼後に水で洗うと、力焼サンプルの効率が増大した。多分これは表面の若干のナトリウムイオンが除去されたためであろう（表5、バッチ4）。力焼によってNa₂Oに分解する硝酸ナトリウム層が3層の前駆物質層から成る力焼二酸化チタンフィルムに導入され、次いで4層の二酸化チタン前駆物質で被覆され、力焼されたサンドイッチ構造に

おいては、その効率は硝酸ナトリウム層のない7層の前駆物質から成る透明フィルムの効率の僅か60%であった（表5、バッチ5）。

2回目の力焼の効果を証明するために、スライドを2バッチ作成した。そのうちの1つでは、エッチングしたガラスに第一の前駆物質層を塗付し、オープンで

乾燥させ（90℃、10分）、第二の層で被覆し、次いで力焼した。これらのスライドをGE（2）と呼ぶこととする。第二のバッチは、エッチングしたガラスのスライドに被覆と力焼を反復することによって作成した。これらのスライドをGE（1+1）と呼ぶこととする。2つのバッチの吸収スペクトルは同一であり、これはクリスタライトの大きさ、相、およびフィルムの厚みに差がないことを示している。GE（1+1）フィルムは、2回力焼したにもかかわらず、GE（2）フィルムよりも低い光活性を示さなかった。ガラスをエッチングし、力焼し（GCタイプのサンプル）、二酸化チタン前駆物質で更に被覆され、再度力焼したとき、効率は標準の1層のGEフィルムの僅か20～40%に過ぎなかった。

XPSの結果は、力焼工程の間にナトリウムはソーダ石灰ガラス基質から二酸化チタン層の中へ移動することを示している。ナトリウムがソーダ石灰ガラス表面から抽出され、抽出されたガラスが有機チタネート前駆物質で更に被覆され、力焼された場合、チタニアフィルムの中のナトリウム含量は著しく低かった。そのような低下は、生成したチタニウム含有層に、したがって光触媒性能に影響してくる。550℃より低い温度ではガラスからのナトリウムの抽出はイオン交換メカニズムによって支配され、そしてプロトンの拡散速度よりもナトリウムイオンの拡散速度によって限定されることは公知である。もしエッチング工程がガラス構造の変化をもたらさず、また電荷の中性度がもとのナトリウムが占めていた部位のプロトン化によってのみ維持されるならば（すなわち、もしも「水素ガラス」が形成されたならば）、400℃での力焼は抽出からの完全な回復をもたらすはずであろう。この場合Na⁺は、240℃という抽出温度でのNa⁺拡散係数に対して400℃という力焼温度でのNa⁺拡散係数が高いという単純な理由だけで再分配される（類似の組成のソーダ石灰ガラスについては、それぞれ $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 対 $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となる）。しかしながら、もしもナトリウムの抽出と「水素ガラス」の形成が水の損失を伴うものであれば、

少ないSi-OH交換機能とNa⁺イオン透過度の少ない更に密なガラスの層が形成されるであろう。そのような層の形成は、水蒸気と二酸化硫黄を含む大気中のソーダ石灰ガラスの脱アルカリ化のために提案された。そのようなナトリウ

ム拡散限定層は、エッチングと力焼によってガラスの中に形成される。ナトリウム拡散の限定にもかかわらず、エッチングしたガラス中の力焼の前（１．８％）と後（７．５％）のナトリウムの原子百分率の間の差から明らかなように、この層はナトリウムの移動を完全には防ぐことができない。この結果は、エッチングし力焼したソーダ石灰ガラスの表面層中のナトリウムの百分率が、エッチングせずに力焼したガラスよりも遥かに小さいことを示している（表面では７．５％対３５％であり、９０分間のアルゴンスパッターエッチング後では３．４％対１２．８％である）。

深いプロファイル測定は、GE及びGN両方のタイプのフィルムで空気との界面でのナトリウム濃度の増大と共に、二酸化チタンフィルムを越えての一定濃度のナトリウムを示す。明らかに、ナノ結晶性の二酸化チタンフィルムは結晶表面が水和されプロトンがナトリウムと交換可能なときは（ $\text{H}_2\text{T i n O}_{2n+1}$ が $\text{H}_2\text{S i n O}_{2n+1}$ よりも強酸のときは）特に、ソーダ石灰ガラスのシリケート網目構造よりもナトリウムに対して大きな親和力をもっている。シリケートガラスにおいては（ただしガラス上の二酸化チタンフィルムとは限らない）、ナトリウムはシリケート網目構造の水和により表面でも集積し、表面でのナトリウムの分離は下の層からのナトリウムの放出と一体となる。シリケートガラスで見られるナトリウム放出層は、GEフィルムでは見られず、これは Na^+ が空気との界面だけではなくフィルム全体に集積していることを示している。

GNフィルムにおけるナトリウム濃度がソーダ石灰ガラスそれ自体におけるよりも高いことは特に注目すべき事であった。この高濃度は、 T i -OH が S i -OH よりも強酸であることから合理化され得る。何故ならば S i^{+4} と比べ T i^{+4} はより更に電氣的陽性であり、かつフィルム中でのナトリウムの拡散が早いからである。

ナトリウムイオンは４００℃の力焼工程で均一に再分布され、該イオンはナノ結晶性二酸化チタン層を通じて迅速に拡散するので、二酸化チタン抽出ガラス界

面でのナトリウム輸送限定層の存在がなければ、「GEタイプ」と「GNタイプ」のフィルム中では類似のナトリウム濃度が観察されるであろう。GEタイプと

GNタイプのフィルムの間の大きな相違点は、ナトリウム透過が遅いGEタイプのフィルムでのゾーンの創製によって説明される。前駆物質温度が核生成をおこすときは、結晶成長と有機残滓の酸化がおこる。二酸化チタンフィルム中のナトリウム濃度がガラスとチタニアの界面における最終濃度と関連してせず、力焼の始まるときのこの界面での濃度に関連しており、ユニークなナトリウム拡散限定層が形成される。ナトリウム抽出に次いで第一の力焼、二酸化チタン前駆物質による被覆、そして最終の力焼は、二酸化チタン前駆物質が既に存在している最初の力焼のときに得られたような光活性のフィルムを提供しない。従ってガラスの水和と緊密化は、層のナトリウム輸送特性の部分のみを説明するものである。ユニークなナトリウム輸送限定特性は、分解アナターゼ二酸化チタン前駆物質と脱水水素ガラスの反応、及び／又はガラスと二酸化チタン前駆物質層の間の界面での迅速な核形成と成長によって説明される。

GNタイプのフィルムでは、GEタイプのフィルムとは対照的に、長い範囲順序がない。初期の研究は、エッチングしていないソーダ石灰ガラス上の二酸化チタンフィルムは、水和チタンアルコキサイド前駆物質のフィルムの迅速加熱（ $> 25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）で形成されたときは板チタン石（brookite）相であること、そしてガラスから二酸化チタン層へナトリウムイオンが拡散するように十分にゆっくりと温度を上昇させたときは $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$ 層が形成されることを示している。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$ 相の吸収端は、アナターゼの端と比べて $10 \sim 12 \text{ nm}$ 短い波長へとシフトされており、一方では板チタン石構造の吸収端はアナターゼのそれと同等であることが分かった。このデータはGNフィルム中のよく定義された層の存在を示していないが、これは多分ゆっくりと重合するキレート化された前駆物質が用いられたからであろう。従ってナトリウムは、その結晶化を防ぐに充分な量での発生期の二酸化チタンフィルムの中へ拡散するであろう。

光効率は、二酸化チタンフィルムの中でナトリウムイオン濃度が増大すると常に減少する。更に、光活性GEフィルムは、硝酸ナトリウムへ浸漬し、硝酸ナトリウムが酸化ナトリウムに分解する温度で力焼すると効率を喪失する。例1に示

した熔融シリカ上のフィルムにと比べてソーダ石灰ガラス上のフィルムの効率が

低いことは、非アナターゼ相の存在か、または、局地的なpHの上昇がおこる。空気界面での酸化ナトリウムの存在による可能性がある。そこでエッチングしてないガラス上のフィルムでは、ナトリウムフラクションは10原子%を超え、その結果、整然としたアナターゼ、板チタン石またはチタン酸ナトリウム相の形成が阻害される。その結果、365nmの発光について効率が事実上ゼロまで減少した。これとは対照的にエッチングしたガラスでは、ナトリウム原子%が8%という高い値にもかかわらず、結晶性のアナターゼ領域しかなかった。

ナトリウム輸送阻害層は水素ガラスと、発生期の但し非結晶性の二酸化チタン層から形成されているので、ナトリウム拡散は主に力焼工程の開始時におこり、第二の力焼はフィルムの効率には僅かの影響しか及ぼさない(表5)。ナトリウムイオン移動を防ぐ重要工程は水素ガラスと発生期の二酸化チタン層の反応にあるということは、次の2つの方法で製造したフィルムの効率の比較によっても示唆された。すなわち(a)第一層を塗付し、力焼し、第二層を塗付し、そして再び力焼すること;及び(b)2つ層を連続して塗付し、1回だけ力焼とすること。この2つのフィルムの光効率の間の差は僅かであるか又はゼロであった。エッチングし力焼して作成した(GCタイプ)ガラス上の二酸化チタンフィルムの効率は、エッチングはするが力焼してないガラス上に前駆物質を被覆して作成した二酸化チタンフィルムの効率の僅か20~40%であるという事実は、二酸化チタンと水素ガラスの間の拡散によって生成されるナトリウム輸送限定層が脱水水素ガラス上に形成されたフィルムよりも優れたナトリウム輸送ブロッカーであることを示唆する。

基質から光触媒フィルム前駆物質中と光触媒フィルム中へのナトリウムの移動は、それらの光触媒活性に有害である。二酸化チタンフィルムは、ナトリウムイオンに対してソーダ石灰ガラス自体よりも高い親和性を持っており、力焼工程中、ガラスからナトリウムイオンを抽出する。二酸化チタン層へのナトリウムの輸送は、阻害層の形成によって遅らせることができる。そのような層は、硫酸のような強酸でナトリウムを抽出する際に形成される、水素ガラス上の二酸化チタン前駆物質フィルムを力焼して製造される。

例3

改善された光活性を有する透明な二酸化チタンの活性

フィルムの製造、ソーダ石灰ガラス上における

二酸化チタンの透明なフィルムを、例2で述べたようにして、酸で前処理をしたか又はしてないソーダ石灰ガラスの上に作成した（それぞれGEタイプ、GNタイプ）。カ焼後、サンプルを希硝酸で前処理、（通常は0.2M硝酸中22±3℃で15分間浸漬）し、次に水洗して酸残滓を除去した。

ナトリウムの原子百分率に対する後処理の影響を表3に示す。すべてのフィルム（例2で定義したGE（1）、GN（1）、GE（2）及びGN（2））におけるナトリウムの原子百分率は、後処理によって著しく減少した。例えばエッチングしたガラス上の二酸化チタンフィルムの表面では8.4%から3.2%へ、エッチングしてないガラス上の二酸化チタンの表面では21.5%から2%へと減少しており、フィルムのナトリウムイオンが酸からのプロトンによって置換されていることが明らかであった。

表6は、UVA光源からの照射による、後処理を行ったまたは行わなかったGNとGEスライドを含むスライドのバッチについて測定した効率（例1で定義）を示すものである。表6において前処理とは、非被覆ガラスの9M硫酸中での30分間煮沸を意味する。「水洗なし」とは、スライドを硝酸の残滓をつけたまま乾燥したことを意味する。「水洗あり」とは、硝酸残滓脱イオン水での洗浄によって除去したことを意味する。後処理したスライドの平均効率と、後処理なしのスライドの平均効率の対比を表7に示す。表7で「硝酸処理」とは、0.2M硝酸に15分間浸漬したあとに水洗したことを意味する。

表 6

| スライド番号 | 前処理 | 後処理 | 光効率(%) 水洗なし | 光効率(%) 水洗あり |
|--------|-----|-----|-----------------------|------------------------|
| 656 | あり | あり | 14.7×10^{-3} | 10.15×10^{-3} |
| 657 | あり | あり | 14.0×10^{-3} | 11.9×10^{-3} |
| 658 | あり | なし | 9.1×10^{-3} | 7.35×10^{-3} |
| 659 | あり | なし | 7.0×10^{-3} | 7.35×10^{-3} |
| 662 | なし | なし | 1.05×10^{-3} | 1.05×10^{-3} |
| 663 | なし | なし | 0.35×10^{-3} | 0.35×10^{-3} |
| 666 | なし | あり | 3.85×10^{-3} | 2.1×10^{-3} |
| 667 | なし | あり | 3.15×10^{-3} | 1.75×10^{-3} |

表 7

| 基 質 | 365 nm | | 254 nm | |
|-----------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | 無処理 | HNO ₃ 処理 | 無処理 | HNO ₃ 処理 |
| 非エッチングガラス | 0.945×10^{-3} | 2.31×10^{-3} | 12.95×10^{-3} | 17.85×10^{-3} |
| エッチングガラス | 8.4×10^{-3} | 9.8×10^{-3} | 56×10^{-3} | 64.4×10^{-3} |

硝酸での後処理は、エッチングしていないガラス（GNタイプ）の二酸化チタンフィルムの光効率を著しく増大させた。但しその光効率は、標準的なエッチング

したガラス（GEタイプ）上の二酸化チタンフィルムよりも遥かに低かった。GEタイプのフィルムでは、この改善はもっと僅かであった。後処理は、ガラスの前エッチングの効果的な置換手段でないことは明らかである。硝酸処理によって得られるでの効率の増大は、反復測定で観察されるように、時間と共に部分的に失われた。熔融シリカ上に例1に従って作成したフィルムを硝酸処理ものは、効率の増大は観察されなかった(表8)。これは二酸化チタンで被覆したガラスで観察された効率増大は、低い表面pHによるものでない事を意味する。改善の原因は、火焼工程の間に二酸化チタン層へ移動する酸化ナトリウム又はその生成物の反応又は中和であった。

表 8

| スライド番号 | スライドのタイプ | 後処理 | 光効率(%) |
|--------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| a | TiO ₂ /タナ-7 | なし | 14.7 ×10 ⁻³ |
| b | TiO ₂ /タナ-7 | なし | 11.9 ×10 ⁻³ |
| c | TiO ₂ /タナ-7 | HNO ₃ 0.2Mに浸漬(22℃, 15分) | 12.6 ×10 ⁻³ |
| d | TiO ₂ /タナ-7 | HNO ₃ 0.2Mに浸漬(22℃, 15分) | 10.85×10 ⁻³ |

ソーダ石灰ガラス上の二酸化チタンを処理するために、酸として硝酸が選ばれた。硫酸や塩酸のアニオンとは対照的に、この酸のアニオンは4価のチタニオンとの複合体を作らない。したがって光活性フィルムの硝酸への溶解速度は、同一規定濃度の硫酸や硝酸への溶解速度よりも遥かに遅かった。このような意味で、GEフィルムがGNフィルムよりも濃酸への浸漬に耐性があることは注目すべき

ことである。

希酸（たとえば硝酸）への二酸化チタンフィルムの浸漬は、表面近辺のナトリウム濃度を減少させ、かつ二酸化チタンフィルムの機械的性質を低下させずにナトリウムイオンをプロトンで置換することによって効率を改善させた。光効率は、GNタイプのフィルムにおいて特に増大した。そのような浸漬は、チタニア前駆物質の使用前のガラスのエッチングの適切な置換手段ではないが、ソーダ石灰ガラス上の光触媒フィルムの形成過程の適切な最終工程である。

例 4

ソーダ石灰ガラス上における制御された粘度をもつ被覆溶液

から二酸化チタンの透明な光活性フィルムの製造

例1に記載される方法で作成した被覆溶液（この例では「Ti溶液」と表わす）を、ヘキサン、メチレンクロリド、クロロホルム等の種々の非相互作用の有機溶媒と混合して被覆溶液をつくった。それらの粘度は、被覆溶液と非相互作用の有機溶媒の容量比によって定まる。比較のために、「Ti溶液」から作成したフィルム、並びに、他のアルコール等と相互作用するメタノールと同様に二酸化チタン前駆物質とTi溶液の混合物から作成したフィルムをつくった。混合溶液を酸

でエッチングしたガラス基質の上に広げ（ 3.75×3.5 cm 当たり 40 ml）、そのあと窒素雰囲気中で2分間1000、2500又は4000 rpmで遠心して乾燥させた。次いでスライドを空気中において400℃で35分間力焼した。透明で均一でよく接着するフィルムが得られた。

種々のタイプのスライドの光効率を同時に測定した。結果を表9に示す。1000 rpmでの遠心被覆においては、被覆溶液の低粘度のため、フィルム中の二酸化チタン量が少ないにもかかわらず「Ti」非相互作用溶媒混合物を含む溶液で被覆した効率には実際的には悪影響はなかった。2500 rpmでの遠心被覆においては、Ti/非相互作用の溶媒溶液から作ったフィルムは、365 nmの光を照射した場合に「Ti」溶液から作ったフィルムの30%～45%の効率であり、254 nmの光の照射では約70～100%の効率であった。これとは対照的に、Ti/メタノール溶液から作った二酸化チタンフィルムの365 nmの光で測定した効率は、2500 rpmで被覆した通常のGEフィルムの僅か6%

であり、1000 rpmで被覆した通常のGEフィルムときの62%であった。

表 9

| スライド 番 号 | 被覆溶液 (v/v) | 溶液の 粘 度 (cp) | 遠心速度 (rpm) | 300nmでの Tiの吸収 | 254nmでの 効率 | 365nmでの 効率 |
|-------------|--|--------------------|---------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1551 | Ti/CH ₂ CL ₂ (1:1) | 0.82 | 1000 | 0.94 | 66.9×10^{-3} | 10.9×10^{-3} |
| 1552 | Ti/ヘキサン(1:1) | 0.88 | 1000 | 0.88 | 81.9×10^{-3} | 10.2×10^{-3} |
| 1553 | Ti/クロロホルム(1:1) | 1.16 | 1000 | 0.82 | 70.7×10^{-3} | 8.4×10^{-3} |
| 1554 | Ti/メタノール(1:1) | 1.16 | 1000 | 0.58 | 64.1×10^{-3} | 6.1×10^{-3} |
| 1555 | Ti | 2.34 | 1000 | 1.09 | 80.2×10^{-3} | 9.8×10^{-3} |
| 1556 | Ti/γ-プロピルアルコール(1:1) | 1.96 | 1000 | 0.57 | 60.9×10^{-3} | 7.4×10^{-3} |
| 1559 | Ti/メタノール(1:1) | 1.16 | 2500 | 0.50 | 43.1×10^{-3} | 0.7×10^{-3} |
| 1560 | Ti/CH ₂ CL ₂ (1:1) | 0.82 | 2500 | 0.63 | 66.2×10^{-3} | 4.2×10^{-3} |
| 1561 | Ti/ヘキサン(1:1) | 0.88 | 2500 | 0.62 | 64.4×10^{-3} | 5.3×10^{-3} |
| 1562 | Ti/クロロホルム(1:1) | 1.16 | 2500 | 0.58 | 62.7×10^{-3} | 3.5×10^{-3} |
| 1563 | Ti/γ-プロピルアルコール(1:1) | 1.96 | 2500 | 0.49 | 43.8×10^{-3} | 5.1×10^{-3} |
| 1564 | Ti | 2.34 | 2500 | 0.71 | 65.1×10^{-3} | 11.9×10^{-3} |

表9：二酸化チタン前駆物質被覆溶液と種々の非相互作用溶媒の混合物をの遠

心被覆して得られたスライドの効率の値。この表で「T i」は通常の被覆溶液を

表わし、その製法は例1に記載してある。

二酸化チタン前駆物質と相互作用をおこさない溶媒で被覆溶液を希釈することでガラス上に透明で均一な光活性フィルムを、形成することができ、またこの方法は比較的低速度の遠心が必要ときに特に有用であると結論することができる。

例5

浸漬被覆によるソーダ石灰ガラス上の二酸化チタニウムの 透明な光活性フィルムの製造

例4に記載したような方法で作成した、制御された粘度の被覆溶液を用いて、ガラスの上に透明で光活性で均一な二酸化チタンフィルムを作成した。そのために、7.5×2.5×0.1cmのサイズのコーニング2947ソーダ石灰ガラススライドを例2に示すようにしてエッチングし、速度制御された昇降機に接続し、0.5cm/min⁻¹から4.3cm/min⁻¹の引き上げ速度で浸漬被覆した。この二酸化チタン前駆物質で被覆したフィルムを次に400～450℃で35分間力焼した。透明かつ均一で接着性の良好な二酸化チタンフィルムが得られた。透明性と均一性の観点から見た場合の最良の結果は、溶媒蒸気の多い窒素雰囲気下で行うことによって得られた。例1に記載のステアリン酸試験法で測定した浸漬被覆フィルムの光効率は、表10に示してある。

浸漬被覆フィルム（表10）と遠心被覆で作成した類似の厚さのフィルム（表2）を比較すると、浸漬被覆フィルムの効率は遠心被覆フィルムの効率に比べて低くなく、大規模の実施が可能であることが分かった。

表 1 0

| スライド 番号 | 被覆溶液 (v/v) | 溶液粘度 (cp) | 引き上げ速度 cm min^{-1} | か焼 | 300nmでの 714nm吸収 | 365nmでの 効率 |
|------------|---------------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------|-----------------------|
| 1636 | Ti/ヘキサ (1:1) | 0.88 | 4.3 | 400℃, 35min. | 0.65 | 12.3×10^{-3} |
| 1667 | Ti/ヘキサ (1:1) | 0.88 | 2.68 | 450℃, 35min. | 0.57 | 11.0×10^{-3} |
| 1664 | Ti/ヘキサ (1:1) | 0.9 | 3.22 | 450℃, 35min. | 0.55 | 9.1×10^{-3} |
| 1666 | Ti/ヘキサ (2:3) | 1.02 | 1.34 | 450℃, 35min. | 0.61 | 8.8×10^{-3} |
| 1650 | Ti/ヘキサ (2:3) | 1.02 | 0.54 | 450℃, 35min. | 1.13 | 13.7×10^{-3} |
| 1623 | Ti/ヘキサ (3:7) | 0.66 | 4.3 | 400℃, 35min. | 0.28 | 5.6×10^{-3} |
| 1655 | Ti*/ヘキサ (3:7) | 0.66 | 0.54 (2重) | 400℃, 35min. | 1.00 | 14×10^{-3} |

表 10：ヘキサと二酸化チタン前駆物質被覆溶液の混合物中での浸漬被覆で得られたスライドの効率の値。この表で「Ti」は水：チタンが11：1の通常の被覆溶液を表わし、Ti # は水：チタンが約4：1の被覆溶液を表わす。

例 6

ナトリウム拡散限定層のある二酸化チタンの
透明で光活性フィルムの製造

チタンテトライソプロポキシドの代わりにシリコンテトラプロポキシドを用いて例1と2に記載された方法でソーダ石灰ガラスの上にシリカフィルムを作成した。ここでシリケート前駆物質は、10mlのn-プロパノール、1.6mlのアセチルアセトン (a c a c) 及び4.9mlのSi (OPr)₄溶液 (アルドリッチ社、カタログ番号23574：95重量%) から成っている。被覆溶液は、1.0mlのシリケート前駆物質溶液と1.8mlの水-ノルマルプロパノール (1：10；v：v) から作成した。次いで3.75cm²、2.5cm²1mmのソーダ石灰ガラススライドを、例2に記載のように沸騰硫酸中で30分間エッチングし、遠心被覆によって被覆した。80℃で20分間乾燥した後、例1に記載のものと同一の被覆溶液から作成した第二層（「上乗せ層」と呼ぶ）を、そこに記載のようにして遠心被覆で塗付した。次いでこのスライドを450℃で30分間力焼して、ガラス基質と光効率的二酸化チタン上乗せ層の間のシリカ層（「下積み層」と呼ぶ）から成る透明フィルムを作成した。第一のジルコニア層と、第二の光活性のチタニア層を含むフィルムで被覆したガラススライドを同様にして

作成した。ここでジルコニア溶液は、例1のチタニア前駆物質被覆溶液に関して述べたジルコニウム、 $acac$ 、水およびプロパノールのモル比と同じモル比のジルコニウムテトラ n -プロポキシド（アルドリッチ社S33, 397-2; 1-プロパノール中70%）から成っている。硝酸での後処理は行わなかった。

スライドの効率を、例1に記載の方法で測定した。比較のために、ガラス上に二酸化チタンを1層または2層含むフィルムを、同じ二酸化チタニウム前駆物質被覆溶液で同一パッチのエッチングしたガラススライドから作成した。これらのスライドの効率を、ガラス-シリカ-チタニアのフィルムと同様にして測定した。表11に示すように、シリカの下積み層と二酸化チタンの上乗せ層を含む2層構

造の効率は、二酸化チタンの単一層の効率よりも1.4~2.0倍ほど高く、2層の二酸化チタンを含むフィルムよりも低かった。

表 11

| スライド番号 | 構 造 | 光 効 率 |
|--------|-----------------------------------|------------------------|
| 701 | ソーダ石灰ガラス上に1層の TiO_2 | 3.5×10^{-3} |
| 706 | ソーダ石灰ガラス上に1層の TiO_2 | 5.6×10^{-3} |
| 709 | ソーダ石灰ガラス上に塗付のシリカ下積み層上に1層の TiO_2 | 8.75×10^{-3} |
| 710 | ソーダ石灰ガラス上に塗付のシリカ下積み層上に1層の TiO_2 | 10.85×10^{-3} |
| 699 | ソーダ石灰ガラス上に2層の TiO_2 | 14.35×10^{-3} |
| 712 | ソーダ石灰ガラス上に2層の TiO_2 | 12.95×10^{-3} |
| 713 | ソーダ石灰ガラス上に2層の TiO_2 | 12.6×10^{-3} |

ガラスの上に被覆したジルコニア下乗せ層と二酸化チタン上積み層から成る2層構造は、500℃より高い温度で焼したとき、二酸化チタンの単一フィルムで被覆したガラスよりも高い効率をもち、後者では形成された二酸化チタンフィルム中へのナトリウムの拡散は、酸でエッチングしたガラス基質の中においてもその効率を減少させるほど充分速かった（図4）。これによって、そのようなナトリウム拡散阻止構造は、例えばガラスを焼戻して作られる製品のように

ガラスを高温に耐えさせる必要のある応用に適切なものとなる。

例 7

二酸化チタン前駆物質と二酸化珪素前駆物質の混合物から作られる

層上の透明で光活性な二酸化チタンフィルムの製造

1 : 1 のモル比の二酸化チタンと二酸化珪素の混合物から成る層を、適当な被覆溶液を作成し、それを例 1 及び 2 に記載の遠心被覆法で基質上へ塗付することにより、ソーダ石灰ガラス及び熔融シリカ上へ作成した。前駆物質溶液は、10 ml の *n*-プロパノール、2.25 ml のチタントライソプロポキシド（プロパノール中 98 % ; 密度は 1.033 g/cm^3 ）、1.6 ml のアセチルアセトン（*acac*）及び 2.43 ml のシリコンテトラプロポキシド（アルドリッチ社 23,574-1 ; プロパノール中 95 % ; 密度は 0.916 g/cm^3 ）から成っていた。この前駆物質溶液を 1 日熟成した後、1.0 ml の混合前駆物質溶液を 1.8 ml の水/*n*-プロパノール溶液（1 : 10 ; *v* : *v*）と混合して被覆溶液を作成した。次いでこの被覆溶液を 4000 rpm の遠心被覆により、硫酸でエッチングしたガラススライド上（3.75 × 2.5 cm のスライド当たり 40 μl ）及びエッチングしていない熔融シリカスライド上（2.5 × 2.5 cm のスライド当たり 30 μl ）に広げた。次いでこれらのスライドをオープンの中で 100 °C で 10 分間乾燥した。スライドの一部分に、例 1 で述べた二酸化チタン前駆物質被覆溶液から成る第二の層を例 1 や 2 と同様にして塗付した。参照のために若干の他のエッチングしたガラスや熔融シリカスライドを、混合下積み層で被覆せずに、同一の二酸化チタン前駆物質被覆溶液の 2 つの層で被覆した。次いで全てのスライドを 450 °C で 30 分間力焼して、透明で接着性のよいフィルムを作成した。硝酸での後処理は行わなかった。

スライドの効率を、例 1 に記載の方法で測定した。二酸化チタンと二酸化珪素の混合物から作ったフィルムは全く不活性であった。しかし、二酸化チタンと二酸化珪素から成る不活性の下積み層の上に二酸化チタンの上積み層を有すフィルムは、基質とは無関係に、二酸化チタンの 1 層から成るフィルムよりも 50 % から 100 % も高い効率が見られた（表 12）。

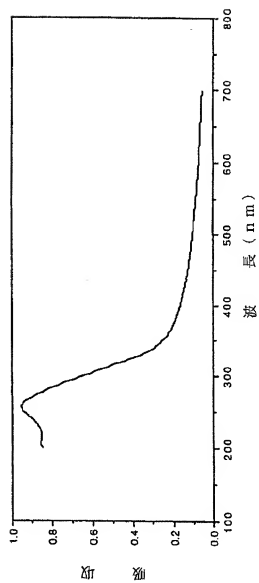
表 1 2

| スライド番号 | 基 質 | 構 造 | 光効率 |
|--------|------------|--|------------------------|
| A | 熔融シリカ | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層 | 0.3 ×10 ⁻³ |
| B | 熔融シリカ | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層 | 1.7 ×10 ⁻³ |
| C | 熔融シリカ | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層上の1層のTiO ₂ | 13.7 ×10 ⁻³ |
| D | 熔融シリカ | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層上の1層のTiO ₂ | 16.1 ×10 ⁻³ |
| E | 熔融シリカ | TiO ₂ の1層 | 4.9 ×10 ⁻³ |
| F | 熔融シリカ | TiO ₂ の1層 | 9.0 ×10 ⁻³ |
| G | 熔融シリカ | TiO ₂ の2層 | 13.1 ×10 ⁻³ |
| H | 熔融シリカ | TiO ₂ の2層 | 17.2 ×10 ⁻³ |
| 684 | エッチングしたガラス | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層 | 0.0 ×10 ⁻³ |
| 685 | エッチングしたガラス | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層 | 0.0 ×10 ⁻³ |
| 1711 | エッチングしたガラス | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層上の1層のTiO ₂ | 16.6 ×10 ⁻³ |
| 1712 | エッチングしたガラス | SiO ₂ /TiO ₂ (1:1)混合層上の1層のTiO ₂ | 16.7 ×10 ⁻³ |
| 1701 | エッチングしたガラス | TiO ₂ の1層 | 3.5 ×10 ⁻³ |
| 1702 | エッチングしたガラス | TiO ₂ の1層 | 3.6 ×10 ⁻³ |
| 1707 | エッチングしたガラス | TiO ₂ の2層 | 18.7 ×10 ⁻³ |
| 1708 | エッチングしたガラス | TiO ₂ の2層 | 17.4 ×10 ⁻³ |

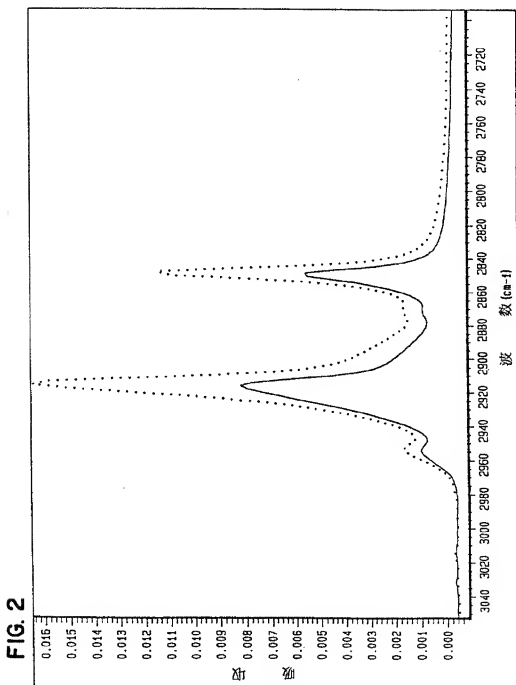
表12：二酸化チタンの1層、二酸化チタンの2層、及び二酸化チタン／二酸化珪素の混合物の1層から成るフィルムと比較して、シリカ／チタニア下積み層上に二酸化チタンの1層を有するフィルムの光効率

【図1】

FIG. 1



【图 2】



【図3】

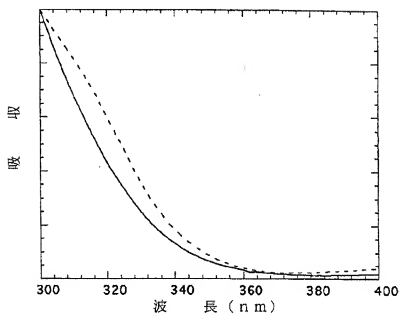


FIG. 3

【図4】

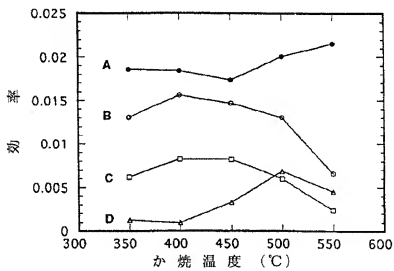


FIG. 4

【図5】

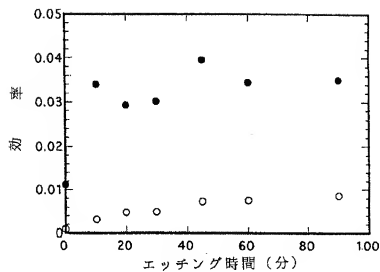


FIG. 5

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年7月28日

【補正内容】

明細書

自浄式ガラスおよびその製造方法

発明の分野

本発明はガラスの表面から有機性汚染物質を光触媒酸化により除去することおよびこのような光触媒性ガラスの製造方法に関するものである。

発明の背景

光触媒、特にアナターゼ相の二酸化チタンは光、通常は紫外線に露出されると光触媒に吸収されて有機化合物の空気酸化を促進することがしばらくの間知られていた。例えば、「水と空気の光触媒精製 (Photocatalytic Purification of Water and Air)」D.F. オリスおよびH. アルエカビ編集、TiO₂光触媒精製および水と空気の処理に関する第一回国際委員会の議事録、カナダ、オンタリオ州、ロンドン、1993年、エルセヴィアー、アムステルダムを参照せよ。前記議事録の主な項目では、二酸化チタン (TiO₂) 光触媒作用、光触媒作用による水と空気の処理、反応器の設計と光触媒酸化方法の経済性の理論と基本について記載している。これらの適用例の全てにおいて、光触媒は接着するセラミック性支持体に結合される。例えば、123頁で、R.W. マッシュウはTiO₂被覆ガラスのメッシュとTiO₂被覆ガラス管を主成分とする光反応器について説明している。TiO₂被覆ガラス管を備えた別の反応器については、376頁にT. イブスキらが説明している。説明されている光触媒フィルムは、例えば、直径が約0.1-0.3 μm (ミクロン) の二酸化チタンの粒子を豊富に有するデグッサP25 (Degussa P25) などの光触媒から作られたので、全ての光を散乱させた。この粒径は、最も薄いフィルムでさえも、ミルク色の外観を呈する。このような光散乱性フィルムは、窓や鏡用の透明な自浄式ガラスの両面などに応用するには効果的でないし有用でない。

また、透明で接着性のある非光散乱性のTiO₂フィルムが製造できることは知られている。このような周知のフィルムは光学機器の光学レンズに適用されて耐刮つき性を提供し、また、通常は酸素を含有する大気中でチタンの反応性蒸発

一酸素－珪素結合の加水分解へき開により形成される。次に、水素またはプロトン含有ガラス層は4価の元素の酸化物の前駆物質、好ましくは無機酸化物を含有する結晶性チタニアまたはジルコニアの前駆物質と反応する。この方法では、薄いナトリウム移動阻止層はチタン、珪素および酸素および／またはジルコニウム、珪素および酸素から成るものが形成される。

ナトリウム移動阻止層はまたプロトンまたは水素含有ガラス（酸性ガラス）がシリカの前駆物質と反応する場合にも形成される。酸性ガラス層を形成する好ましい方法は酸で食刻すること、最も好ましくは9M硫酸で沸騰することである。ナトリウム移動軽減障壁層は好ましくは酸性ガラスをチタニアおよび／またはジルコニアの前駆物質と共に約300° Cを超えて約500° C未満の温度、好ましくは約400° Cの温度まで加熱して形成される。

ガラスの上に形成された光学的に透明なTiO₂層の光触媒活性は、TiO₂で被覆されたガラスを酸化ナトリウムと反応する物質、特に被覆に含まれている形成物中のTiO₂を溶解しない希釈酸で処理することによっても増大される。一般に、TiO₂を溶解しない酸のアニオンは4価のチタンと強力な錯体を形成しない。これらの種類の酸類としては、プロトン酸、ルイス酸およびブロンステッド酸が挙げられ、液体または気体が可能である。例えば、硝酸、過塩素酸、およびテトラフルオロホウ酸が4価のチタンと錯体を形成することが知られていないので、本発明で使用する。塩化物、フッ化物および硫酸塩類はチタンと強力に錯体を形成することが知られているので本発明で一般に使用できない(IV)。

ナトリウム含有ガラス、例えば普通のソーダ石灰ガラスの表面にナトリウム移動阻止層を置くことは、ガラスからナトリウムが光触媒フィルムの前駆物質へ移動することを阻止することにより所望の光触媒アナターゼ相を確実に形成することである。この障壁も光触媒活性を低下させるアナターゼ相のナトリウム汚染を軽減する。特に有用なナトリウム移動阻止層は、発生しようとしているがまだ結晶性ではないアナターゼTiO₂の前駆物質を空気中で加熱すると分解する有機チタン酸塩のフィルムを塗布し、被覆されたガラスの最終焼を行う前に高温で、好ましくは約450° Cで、該前駆物質をナトリウムの消耗した酸性ガラスと反応させることにより形成される。最終焼の後で、透明な非散乱性の付着性微少結

ンドギャップを有する光伝導体または半導体である。光触媒フィルムは一般に厚さが $1\mu\text{m}$ （ミクロン）未満、好ましくは約40-80nmであり、可視光線の散乱を防ぐために十分に小さい粒子からなる。さもなければ、光触媒粒子の結晶は高密度にびっしりと充填され、可視光線を散乱しないように配向されている。好ましい光触媒は結晶性の酸化物であり、特にチタン、錫、タングステンまたはモリブデンを含有する結晶性酸化物である。特に有用な光触媒はアナターゼ相の二酸化チタンである。他の光触媒としては、例えば、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, W, Mo, またはその硫化物または酸化物などの助触媒を有する TiO_2 ；例えば、 (SrTiO_3) または CaTiO_3 などの化合物酸化物およびルチル相またはアナターゼ相とルチル相との混合相の TiO_2 が挙げられる。好ましい光触媒である二酸化チタンがここに例示されるが、既に上で述べたように、ガラス上に透明なフィルムを形成する他の光触媒も使用できることはもちろんである。

アナターゼ相またはルチル相の二酸化チタンは約2.4より大きい可視（黄色）光の屈折率を有する。例えば、屈折率が1.6以下であるソーダ石灰ガラスなどの屈折率の低いガラス上に光触媒フィルムを被覆すると屈折率を増加させる。自動車風防の特別な場合では、このような増加は望ましくない。なぜならば、ダッシュボードと風防との間の角度が減少するまたは風防の屈折率が増加するので、ダッシュボードに反射した画像が風防を通して運転者に見えるようになるからである。このような反射は、光触媒と光触媒より低い反射率を有する材料とを組み合わせたものから光触媒フィルムを形成することにより軽減できる。このようなフィルムの例としては、非結晶性二酸化珪素（ SiO_2 ）およびアナターゼまたはルチルの TiO_2 からなるフィルムが挙げられる。例えば、フィルムが90重量%までの SiO_2 を含有するなら、可視の屈折率はたったの約1.46である（ SiO_2 のない場合の2.4-2.7と比較するとよく分かる）。

光触媒前駆物質

本発明において、光触媒前駆物質は一般に非結晶性の3価、4価、または5価の元素、好ましくはこのような元素の酸化物から形成されたフィルムであり、このフィルムは例えば空気中でか焼すると活性の光触媒フィルムを形成する。該酸化物は約600°Cで非揮発性であり、好ましい3価、4価または5価の元素はチ

請求の範囲

1. 光触媒ガラスの製造方法であって、

アルカリ金属イオンまたは酸化物を含有するガラスに光触媒前駆物質組成物を塗布して光触媒含有フィルムを形成する工程と、

アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属酸化物がガラスから光触媒前駆物質またはフィルムに移動することを防ぐ工程と、

からなることを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

2. 前記ガラス上に障壁を形成し、前記光触媒含有フィルムを前記障壁上に形成することを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 前記ガラスは、光触媒前駆物質組成物の塗布に先だってプロトン濃縮ガラスを形成するため酸で処理されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

4. 前記障壁は、前記プロトン濃縮ガラスと3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質との反応によって形成され、前記酸化物は300℃で固体であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

5. 3価、4価または5価のチタン、ジルコニウム、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせからなる酸化物の前駆物質から形成された第1フィルムが前記プロトン濃縮ガラス上に形成され、光触媒含有第2フィルムが前記第1フィルム上に形成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

6. 前記プロトン濃縮ガラスと3価、4価または5価の形態のチタン、ジルコニウム、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせの前駆物質との反応生成物から成る障壁が前記ガラス上に形成され、光触媒含有フィルムが前記障壁上に形成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

7. ガラスを処理して酸性ガラスを形成する工程と、

酸性ガラスに光触媒前駆物質を塗布して被覆ガラスを形成する工程と、

被覆されたガラスをか焼して光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成する工程と、

から成ることを特徴とする請求項1に記載の方法。

8. 前記光触媒は、2.5eV乃至4.5eVの範囲のバンドギャップを有する光伝導体ま

たは半導体から成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の方法。

9. 前記光触媒は、チタン、ジルコニウム、タングステン、錫またはモリブデンから成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の方法。

10. 前記光触媒は、二酸化チタンから成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の方法。

11. 前記二酸化チタンの少なくとも一部は、アナターゼ相にあることを特徴とする請求項10に記載の方法。

12. 前記光触媒フィルムで被覆されたガラスをか焼して光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の方法。

13. 前記ガラスはソーダ石灰ガラスから成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の方法。

14. 前記前駆物質は二酸化チタンの前駆物質から成ることを特徴とする請求項6に記載の方法。

15. 前記前駆体は二酸化ジルコンの前駆体から成ることを特徴とする請求項6に記載の方法。

16. 前記前駆体は二酸化珪素の前駆体から成ることを特徴とする請求項6に記載の方法。

17. 光触媒ガラスであって、

アルカリイオンまたは酸化物からなるガラスと、

光触媒前駆物質から前記ガラス上に形成された光触媒含有フィルムと、

アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属酸化物が前記光触媒前駆物質またはフィルムに移動することを防ぐとともに、プロトン濃縮ガラスと光触媒前駆物質との反応により形成された障壁と、

から成ることを特徴とする光触媒ガラス。

18. 前記光触媒前駆物質は、3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質であり、前記酸化物は300℃で固体であることを特徴とする請求項17に記載

のガラス。

19. 前記元素は、チタン、ジルコン、タングステン、錫、珪素またはその組み合わせから成ることを特徴とする請求項18に記載のガラス。

20. 前記光触媒は、2.5eV乃至4.5eVの範囲のバンドギャップを有する光伝導体または半導体から成ることを特徴とする請求項17乃至20のいずれか1項に記載のガラス。

21. 前記光触媒は、チタン、ジルコン、タングステン、錫またはモリブデンから成ることを特徴とする請求項17乃至20のいずれか1項に記載のガラス。

22. 前記光触媒は二酸化チタンから成ることを特徴とする請求項17乃至20

のいずれか1項に記載のガラス。

23. 前記二酸化チタンの少なくとも一部はアナターゼ相にあることを特徴とする請求項22に記載の自浄式ガラス。

24. 前記光触媒前駆物質は、前記ガラス上で焼かれて光触媒作用による活性を有する自浄式ガラスを形成することを特徴とする請求項18乃至21のいずれか1項に記載のガラス。

25. 前記ガラスはソーダ石灰ガラスから成ることを特徴とする請求項18または19に記載のガラス。

26. 前記3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質は二酸化ジルコンの前駆物質から成ることを特徴とする請求項20または21に記載のガラス。

27. 前記3価、4価または5価の元素の酸化物の前駆物質は二酸化珪素の前駆物質から成ることを特徴とする請求項19または20に記載の自浄式ガラス。

28. 前記光触媒前駆物質はチタン・テトラアルコキシドから成ることを特徴とする請求項18乃至21のいずれか1項に記載の自浄式ガラス。

29. 前記光触媒前駆物質はチタン・テトラアルコキシドとアセチルアセトンの錯体から成ることを特徴とする請求項18乃至21のいずれか1項に記載の自浄式ガラス。

30. 前記障壁は前記プロトン濃縮ガラスと前記光触媒前駆物質との反応生成物から成り、前記ガラスは前駆物質との反応に先だって食刻されてプロトン濃縮ガ

ラスを形成することを特徴とする請求項 18 に記載の自浄式ガラス。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C03C17/34 C03C17/25 C03C23/00 | | Date of International Application No. PC1/US 95/12792 |
| According to International Patent Classification (IPC) of to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C03C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P,X | EP,A,0 684 075 (TOTO LTD) 29 November 1995 | 1,2, 8-13,17, 21-26, 29,30 |
| P,Y | see page 9, line 7 - line 35; example 35 | 3,7,18, 31 |
| X | & W0,A,95 15816 (TOTO LTD) 15 June 1995 | 1,2, 8-13,17, 21-26, 29,30 |
| Y | --- | 3,7,18, 31 |
| Y | GB,A,2 206 878 (GLAVERBEL) 18 January 1989 | 3,7,18, 31 |
| | see abstract | |
| | --- | |
| | - / - - | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which it not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another reason or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant's but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 15 November 1996 | | Date of mailing of the international search report 11.12.1996 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 818 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Te: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016 | | Authorized officer Van Bommel, L |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC1/US 95/12792

| C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29 November 1994 & JP.A. 06 239656 (NIPPON TAISANBIN KOGYO KK), 30 August 1994, see abstract. --- | 1-31 |
| A | EP.A. 0 174 727 (PILKINGTON BROTHERS PLC) 19 March 1986 see abstract. --- | 1-31 |
| A | SZKLO I CERAMIKA, vol. 43, no. 6, 1992, POLAND, pages 2-7, XP002018688 ZELAZOWSKA: "Study of metal oxide and titanium oxynitride coatings on soda-lime glass" see page 5, left-hand column see page 7, left-hand column ----- | 1-31 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.
PCT/US 96/12792

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0684075 | 29-11-95 | JP-A- 7155598 | 29-06-95 |
| | | JP-A- 7191011 | 28-07-95 |
| | | JP-A- 7232080 | 05-09-95 |
| | | JP-A- 8103488 | 23-04-96 |
| | | JP-A- 8108075 | 30-04-96 |
| | | JP-A- 8117606 | 14-05-96 |
| | | JP-A- 8131524 | 28-05-96 |
| | | JP-A- 8131834 | 28-05-96 |
| | | JP-A- 8131842 | 28-05-96 |
| | | AU-A- 1199895 | 27-06-95 |
| | | CA-A- 2155822 | 15-06-95 |
| | | CN-A- 1120819 | 17-04-96 |
| | | WO-A- 9515816 | 15-06-95 |
| | | JP-A- 8066635 | 12-03-96 |
| | | JP-A- 7222928 | 22-08-95 |
| | | JP-A- 8150197 | 11-06-96 |
| | | AU-A- 1199595 | 27-06-95 |
| | | JP-A- 8224481 | 03-09-96 |
| GB-A-2206878 | 18-01-89 | AT-B- 398753 | 25-01-95 |
| | | AT-A- 172588 | 15-06-94 |
| | | BE-A- 1002216 | 16-10-90 |
| | | CH-A- 675416 | 28-09-90 |
| | | FR-A- 2617833 | 13-01-89 |
| | | JP-A- 1033033 | 02-02-89 |
| | | LU-A- 87246 | 08-03-89 |
| | | NL-A- 8801713 | 01-02-89 |
| | | SE-B- 465921 | 18-11-91 |
| | | SE-A- 8802578 | 12-01-89 |
| EP-A-0174727 | 19-03-86 | AU-B- 582178 | 16-03-89 |
| | | AU-A- 4577485 | 20-02-86 |
| | | CA-A- 1255976 | 20-06-89 |
| | | GB-A, B 2163146 | 19-02-86 |
| | | HK-A- 21589 | 17-03-89 |
| | | JP-A- 61063545 | 01-04-86 |
| | | US-A- 5165972 | 24-11-92 |

 フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72)発明者 ハルヴァイ、イエア

イスラエル国 76345 レホヴォット、ケーケーエル・ストリート 7